

ODMR- und emissionsspektroskopische Untersuchungen an

**Alkaloiden und ihren molekularen Fragmenten, sowie
Carbeniumionen und isoelektronischen Borverbindungen**

Hana Slama



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554619_0016

ODMR – und emissionsspektroskopische Untersuchungen an

**Alkaloiden und ihren molekularen Fragmenten, sowie
Carbeniumionen und isoelektronischen Borverbindungen**

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig – Maximilians – Universität München

vorgelegt von

Hana Slama

Dezember 1986

Chemie – und Umweltwissenschaften
Prüfungsausschuss

Die folgenden Aufgaben sind zu bearbeiten.
Die Lösungen sind in die dafür vorgesehenen Blätter einzutragen.

Aufgaben

Die folgenden Aufgaben sind zu bearbeiten.

Die Lösungen sind in die dafür vorgesehenen Blätter einzutragen.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Chr. Bräuchle
2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Voitländer

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Februar 1987

Für meine Mutter

וְיִתֵּן מִמֶּנּוּ בֶן הַכֹּהֵן
עֲשֹׂת סִפְרֵי הַרְבֵּה אֵין
קֶשֶׁר וְעֵלֶז הַרְבֵּה יֵשֶׁת
בְּשֶׁר
(קִדְשָׁת ב' / ב' יב)

Im übrigen, mein Sohn, laß dich warnen! Es nimmt
kein Ende mit dem vielen Bücherschreiben, und viel
Studieren ermüdet den Leib.

(Ecclesiastes 12/12)

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. J. Voitländer für die Themenstellung, seine großzügige Unterstützung, sein Wohlwollen und fürsorgliches Interesse,

Herrn Prof. Dr. Chr. Bräuchle für die Themenstellung, seine stete Unterstützung, eine Vielzahl von motivierenden und fruchtbaren Diskussionen und nicht zuletzt für sein Verständnis über die Arbeit hinaus,

Fred – Walter und Manfred für ihre Geduld bei der Beantwortung der verschiedensten Fragen,

Judith für die Diskussion vieler Themen von Frau zu Frau,

Peter für die originellen Ideen und den vorsichtigen Optimismus beim Ausbau des Kryosystems,

Thomas für seine Fähigkeit, unseren Gesprächen innerhalb und außerhalb der ODMR – Problematik den nötigen Humor beizumischen,

Ulli für ihre begleitende Freundschaft,

Angelika und Frau Treuheit für das persönliche Entgegenkommen und den großen Einsatz bei der Anfertigung zahlreicher Zeichnungen und Tabellen,

Allen Mitarbeitern für die gute Atmosphäre im Arbeitskreis und für die sportliche Begeisterung bei unseren (leider zu seltenen) Skiausflügen,

Meinem Vater für die familiäre Hilfe in allen technischen Belangen des Layouts

sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Theorie	5
2.1.	Energietermschema	5
2.2.	Nullfeldaufspaltung	6
2.3.	Dynamik von T_1	9
2.3.1.	Strahlende Desaktivierung	9
2.3.2.	Strahlungslose Desaktivierung	13
3.	ODMR – Experiment	14
3.1.	cw – MIDP	14
3.2.	MIDP – Experimente	17
3.2.1.	Zerfallsrate eines "dunklen" Niveaus	17
3.2.2.	Zerfallsrate eines strahlenden Niveaus	18
3.2.3.	Relative strahlende Raten	20
4.	Apparatives	22
4.1.	Absorptionsspektrometer	22
4.2.	ODMR – Apparatur	22
4.2.1.	ODMR – Spektrometer	22
4.2.2.	Kryosystem	25
4.2.2.1.	Kryostat	26
4.2.2.2.	Temperaturmessung	26
4.2.3.	Zeitsteuerung	32
4.2.3.1.	Konfiguration zur Aufnahme von (cw –) MIDP – Spektren bei Anregung mit	

	einer Quecksilberhochdrucklampe	32
5.	Proben	35
5.1.	Probenpräparation	35
6.	Untersuchung der Alkaloide und ihrer moleku- laren Untereinheiten	37
6.1.	Alkaloidbegriff	37
6.2.	Zusammenhang zwischen elektronischer Struktur und pharmakologischer Wirkung	37
6.3.	Bisherige Untersuchungen von elektronisch ange- regten Zuständen	38
6.4.	Das "molecule in molecule" Konzept	41
6.5.	Konformation von methoxy- bzw. hydroxysubsti- tuierten Benzolderivaten	45
6.6.	Experimentelle Ergebnisse	47
6.6.1.	Absorptionsspektren	49
6.6.2.	Fluoreszenzspektren	50
6.6.3.	Phosphoreszenzspektren	51
6.6.4.	Nullfeldaufspaltung	68
6.6.5.	Gesamtdesaktivierungsraten	72
6.7.	Diskussion der Ergebnisse	73
6.7.1.	T ₁ Zustand von Veratrol und Guajacol	73
6.7.2.	T ₁ Zustand der Alkaloide	77
6.7.2.1.	Codein, Morphin- und Reticulinhydrochlorid	77
6.7.2.2.	Berberinchlorid	84
6.8.	Ausblick	87

7.	Untersuchung der Carbeniumionen und ihrer iso – elektronischen Borverbindungen	89
7.1.	Gemeinsame Strukturmerkmale von CR_3^+ und BR_3	89
7.1.1.	Bisher beobachtete Korrelationen zwischen CR_3^+ und BR_3	91
7.1.2.	Charge – Transfer – Übergänge	92
7.2.	Experimentelle Ergebnisse	94
7.2.1.	UV – Absorptionsspektren	95
7.2.2.	Phosphoreszenzspektren	95
7.2.3.	Nullfeldaufspaltung	104
7.2.4.	Gesamtdeaktivierungsraten	107
7.2.5.	Relative strahlende Raten	110
7.3.	Ergebnisse der MO – Rechnung	110
7.4.	Diskussion der Ergebnisse	114
7.4.1.	Vergleich zwischen CPh_3^+ und BPh_3	116
7.4.2.	Vergleich zwischen CPh_2Cl^+ und BPh_2Cl	129
7.4.3.	Vergleich zwischen CPhCl_2^+ und BPhCl_2	133
7.4.4.	Variation der T_1 Eigenschaften innerhalb der Reihen $\text{CPh}_{3-m}\text{Cl}_m^+$ und $\text{BPh}_{3-m}\text{Cl}_m$	136
7.4.5.	Vergleich der Gesamtdeaktivierungsraten	139
7.4.6.	Symmetrie von BPhCl_2 im T_1 Zustand	142
8.	Zusammenfassung	144
9.	Anhang: UV – Absorptions– bzw. Fluoreszenz – spektren von Veratrol, Guajacol und den untersuchten Alkaloidmolekülen	148
10.	Literaturverzeichnis	153

1. Einleitung

Seit der ersten Anwendung der optischen Detektion der magnetischen Resonanz (ODMR) zur Untersuchung des niedersten angeregten Triplettzustandes T_1 /1/ von Dichlorchinoxalin 1968/1969 /2,3/ nimmt die Zahl der mit dieser Methode untersuchten Substanzklassen fortwährend zu. Während mit der ODMR-Methode in den ersten Jahren nach ihrer Einführung fast nur kleinere aromatische Moleküle untersucht wurden, als Beispiel seien hier einige Arbeiten genannt /4–13/, konnten in den letzten Jahren mit ihrer Hilfe Informationen über den T_1 Zustand weiterer zahlreicher molekularer Systeme gewonnen werden: z.B. von Farbzentren in anorganischen Kristallen /14/, Komplexverbindungen /15–21/, adsorbierten Molekülen /22,23/ und Systemen, in denen intra- oder intermolekulare Energieübertragung möglich ist /15,23–25/. Seit geraumer Zeit stellt die ODMR-Methode auch ein wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung der elektronischen Struktur von biologisch relevanten Molekülen /26/ dar, deren T_1 Zustand häufig eine Schlüsselrolle in der Photobiologie und Photophysik einnimmt. Im Mittelpunkt des Interesses standen dabei bislang Chlorophyll /23,27/, verschiedene Porphyrine /28/ und Reaktionszentren der Photosynthese /29/. Die Anwendungsmöglichkeiten der ODMR-Methode zur Lösung verschiedenartiger Problemstellungen in Physik, Chemie und Biologie werden durch die ständig wachsende Zahl der auf dieser Methode basierenden Meßtechniken erweitert /19,20,30–33/.

Die im Jahre 1977 im Arbeitskreis erstellte /34,35,/ und 1983 ausgebaute /36/ Apparatur ermöglicht nun ODMR-spektroskopische Untersuchungen von sowohl langlebigen als auch kurzlebigen T_1 Zuständen. Die oben angedeutete Entwicklung der ODMR-Spektroskopie spiegelt sich auch in der Wahl der Moleküle wider, die innerhalb der letzten zehn Jahre im Arbeitskreis untersucht wurden. So konzentrierte man sich zunächst auf reine aromatische Systeme, die sich von den bis dahin von anderen Arbeitsgruppen studierten Molekülen dieser Art /4–13/ vor allem durch

einen hohen Kondensationsgrad unterscheiden /34,35,37 – 41/. Unter Verwendung verschiedener Konzepte gelang es, eine systematische Abhängigkeit zwischen der Topologie dieser Moleküle und ihrer Feinstrukturaufspaltung im T_1 Zustand aufzudecken /39,42 – 44/. Die Hinwendung zu chemisch orientierten Fragestellungen wurde durch die später folgende Untersuchung von organischen Bor- und Bor-Stickstoff-Verbindungen /45 – 47/ in die Wege geleitet. Diese Untersuchungen ergaben eine recht kleine Beteiligung des Boratoms am T_1 Zustand. Die Bearbeitung von Problemen chemischer Natur wurde durch das Studium der photochemischen Reaktion des 6-Nitro-Benzospiropyrans fortgesetzt /48/. Dabei konnte bei Temperaturen unterhalb 4.2 K das Zwischenprodukt dieser Reaktion spektroskopisch beobachtet und der Charge-Transfer-Beitrag zur T_1 Wellenfunktion dieser transienten Spezies nachgewiesen werden. Die Möglichkeit der Anwendung der ODMR-Methode zur Untersuchung kurzlebiger T_1 Zustände wurde am Beispiel des Acetons demonstriert /49 – 51/.

Die Ausweitung des Themenkreises auf Problemstellungen aus der Biologie wurde in der vorliegenden Arbeit mit der Aufgabe vollzogen, die ODMR-Methode auf Moleküle der Isochinolin-Alkaloidklasse /52/ anzuwenden. In dieser Klasse besteht zwischen der elektronischen Struktur und biologischer Wirksamkeit ein enger Zusammenhang /53,54,55/. Ausgewählte Vertreter dieser Gruppe wie Codein, Morphin-, Reticulinhydrochlorid und Berberinchlorid sollten untersucht werden. Dabei stellte sich die Frage, inwieweit die photophysikalischen Eigenschaften des T_1 Zustandes dieser Alkaloide durch ihre unterschiedlichen chromophoren Gruppen bestimmt werden; d.h. ob und in welchem Bereich der komplexen Moleküle die T_1 Wellenfunktion lokalisiert ist. Für die genaue Charakterisierung des T_1 Zustandes der komplex strukturierten Alkaloidmoleküle war ein Vergleich mit den entsprechenden chromophoren Gruppen in Form isolierter Moleküle erforderlich. Deshalb wurden auch die molekularen chromophoren Fragmente der Alkaloide, Veratrol und Guajacol,

einer vergleichenden ODMR – und emissionsspektroskopischen Untersuchung unterzogen /56/. Die Lokalisierung des T_1 Zustandes der Alkaloide sollte auf der Basis eines Vergleichs mit den molekularen Fragmenten bestimmt werden. Dabei sollte die Nützlichkeit des bereits im Arbeitskreis angewendeten /44/ "molecule in molecule" Konzepts unter Beweis gestellt werden.

Eines der zentralen Themen der bisherigen ODMR – Untersuchungen im Arbeitskreis bildete die Ermittlung von Konjugationsverhältnissen in π – Elektronensystemen organischer Moleküle. Nachdem diese Verhältnisse für zahlreiche aromatische Kohlenwasserstoffe detailliert aufgeklärt wurden /34,35,37 – 44/, verlagerte sich das Interesse auf Bor substituierte aromatische Moleküle. Im Vordergrund stand dabei die Frage nach dem Einfluß des Boratoms auf die Delokalisierung der π – Elektronen in elektronisch angeregten Zuständen /45 – 47/. Die Ergebnisse zeigten, daß das Boratom nur wenig an der Konjugation der aromatischen π – Elektronen partizipiert und somit ein beträchtlicher Unterschied in der Delokalisierung der Triplettelektronen in den Bor – und den entsprechenden isoelektronischen Kohlenwasserstoffverbindungen besteht /46/. Der Unterschied zwischen den T_1 Eigenschaften isoelektronischer Verbindungen erwies sich als eine sehr interessante Fragestellung, zu der ODMR – Untersuchungen wertvolle Informationen beitragen können.

Anknüpfend an diese Arbeiten sollte in einem weiteren Teil der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal eine systematische Untersuchung und ein Vergleich des T_1 Zustandes von aromatischen Bor – und ihren isoelektronischen Kohlenstoffverbindungen vorgenommen werden. Angefangen mit Borazol und Benzol existiert eine fast grenzenlose Vielfalt von solchen, verschieden aufgebauten isoelektronischen Molekülpaaren /57/, deren analoge Eigenschaften schon sehr früh die Phantasie der Chemiker angeregt und zur Lösung verschiedener Probleme beigetragen haben /57,58/. Aus dieser Vielzahl wurden hier drei Bormoleküle der Verbindungsreihe BR_3 ($R = Ph$,

Cl) und die entsprechenden isoelektronischen Carbeniumionen CR_3^+ ausgewählt. Die Wahl fiel deshalb auf diese Moleküle, da von besonderem Interesse ist, ob trigonale Borverbindungen Modellsubstanzen für die in vielen chemischen Reaktionen als kurzlebige Zwischenstufen auftretenden Carbeniumionen /59/ darstellen können. Mit Hilfe der vorliegenden ODMR- und emissionsspektroskopischen Untersuchung sollten die Gemeinsamkeiten und Unterschiede in der elektronischen Struktur des T_1 Zustandes der isoelektronischen Paare untersucht werden. Es sollte vor allem das Ausmaß der Delokalisierung der aromatischen π -Elektronen in das leere p_π -Orbital des Zentralatoms B bzw. C^+ ermittelt und zwischen den isoelektronischen Paaren verglichen werden. Damit verknüpft war das Studium intramolekularer Charge-Transfer-Effekte /60/. Weiterhin interessierte der Einfluß der Substitution von Phenylring(en) durch Chloratom(e) am Zentralatom auf die T_1 Eigenschaften innerhalb beider Verbindungsreihen. Die Interpretation der experimentell gewonnen Daten sollte mit Ergebnissen der hier vorgestellten π -SCF-CI-MO-Rechnung verglichen werden. Insbesondere sollte überprüft werden, inwieweit der experimentell bestimmte Charge-Transfer-Charakter des T_1 Zustandes mit dem aus der berechneten T_1 Wellenfunktion ermittelten übereinstimmt.

2. Theorie

Die theoretischen Grundlagen des ODMR-Experiments wurden bereits in mehreren Arbeiten detailliert beschrieben [26,34–36]. Deshalb werden die grundlegenden Merkmale des ersten angeregten Triplettzustandes T_1 organischer Moleküle hier nur kurz zusammengefaßt.

2.1. Energietermschema

Die Energieniveaus organischer Moleküle und die photophysikalischen Prozesse [61], die zu ihrer Besetzung führen, sind im Jablonski-Termschema in Abbildung 2.1. dargestellt. Die Besetzung von

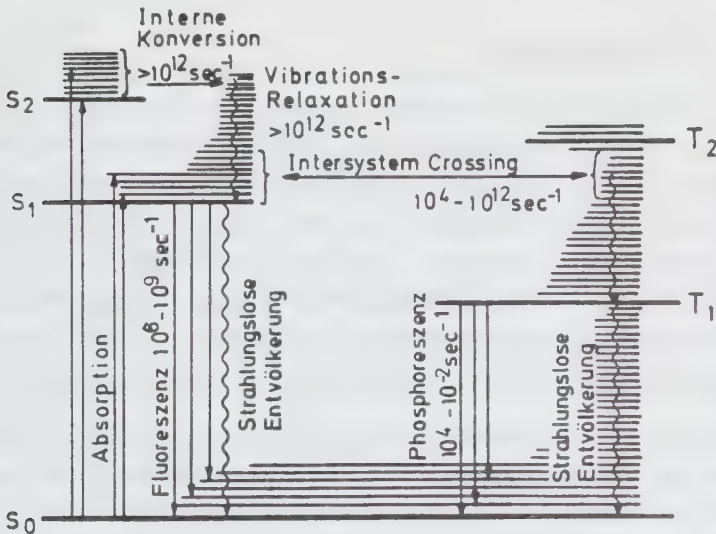


Abb. 2.1.: Jablonski Termschema.

angeregten Singulettzuständen erfolgt nach Absorption von Lichtquanten durch Moleküle im Singulettgrundzustand S_0 . Anschließend interne Konversion und vibronische Relaxation führen zur Besetzung des niedersten angeregten Singulettzustandes S_1 . Von dort kehren die Moleküle entweder strahlend (Fluoreszenz) oder strahlungslos in S_0 zurück, oder sie besetzen über Intersystem – Crossing (ISC) – Prozesse den T_1 Zustand. Dieser zerfällt strahlungslos über ISC und anschließende vibronische Relaxation zum S_0 , oder aber unter Abgabe von Lichtquanten (Phosphoreszenz) in die einzelnen Schwingungszustände des S_0 Zustandes. Da sich der Triplettzustand T_1 in seiner Multiplizität von S_0 und S_1 unterscheidet, sind die obengenannten Übergänge zwischen T_1 und S_0 bzw. S_1 spinverboten. Die Mechanismen der Spinbahnkopplung (SOC) führen zu einer schwachen Lockerung dieses Übergangsverbots /1/.

2.2. Nullfeldaufspaltung

Der niederste Triplettzustand T_1 ist durch einen Gesamtspin mit der Quantenzahl $S = 1$ gekennzeichnet. Eine genaue Analyse zeigt, daß die drei – zunächst bezüglich M_S (Gesamtspin – Orientierungs – Quantenzahl) entarteten – T_1 – Subniveaus durch die magnetische Wechselwirkung der ungepaarten Triplettelektronen auch ohne äußeres Magnetfeld aufgespalten werden /1,62/. Die ODMR – Spektren liefern Aussagen über diese Nullfeldaufspaltung. Zur Auswertung der Spektren ist eine theoretische Beschreibung (des Zustandekommens) dieser Aufspaltung erforderlich.

Jedes der beiden Triplettelektronen spürt das Magnetfeld des anderen. Dies führt zu einer magnetischen Dipol – Dipol Wechselwirkung, die durch den Spin – Hamiltonoperator H_{SS} ausgedrückt wird /34,35,62/:

$$H_{SS} = D(S_X^2 - 2/3) + E(S_Z^2 - S_Y^2) \quad (2.1.)$$

Der in Gleichung (2.1.) getroffenen Achsenwahl liegt ein magnetisches Hauptachsensystem zugrunde, wie es in Abbildung 2.2. am Beispiel von Veratrol dargestellt ist.

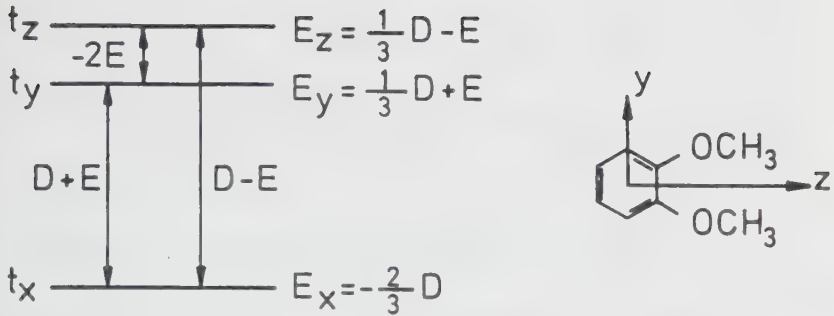


Abb. 2.2.: Nullfeldaufspaltung und magnetisches Achsensystem von Veratrol.

Wendet man H_{SS} zur Bildung der Energieerwartungswerte auf die drei Triplettspinfunktionen an, so resultiert eine durch die Nullfeldaufspaltungsparameter D und E charakterisierte Aufspaltung der Nullfeldniveaus. Diese Aufspaltung ist am Beispiel von Veratrol in Abbildung 2.2. für $D > 0$ und $E < 0$ dargestellt. Jedoch repräsentieren nun nicht mehr die Basis-Spinfunktionen, sondern ihre Linearkombinationen die Eigenfunktionen von $H_{SS}/62$. Diese Eigenfunktionen bezeichnet man als Triplett nullfeldspinfunktionen t_x , t_y , t_z . Sie besitzen folgende Eigenschaften:

$$S_u |t_u\rangle = 0; \quad u = x, y, z \quad (2.2.)$$

$$S_x |t_y\rangle = -S_y |t_x\rangle = i |t_z\rangle \dots \quad (2.3.)$$

Die Elektronenspins der t_u -Niveaus sind somit senkrecht zur Achse u polarisiert. In Abwesenheit einer externen Quantisierungsachse wird folglich die Spinpolarisierung durch das magnetische Achsensystem des Moleküls bestimmt. Gleichung (2.3.) weist darauf hin, daß Übergänge zwischen den t_u -Niveaus magnetisch dipolerlaubt sind und ihre Polarisation

(magnetischer Feldvektor) jeweils senkrecht auf den Achsen der beiden verbundenen Niveaus steht.

Theoretisch sind die Nullfeldaufspaltungsparameter D und E mit dem antisymmetrischen Ortsteil der Triplettwellenfunktion ${}^3\Phi$ verknüpft:

$$D = \frac{3}{4} g_e^2 \beta_e^2 \langle {}^3\Phi | \frac{r^2}{r^5} - \frac{3x^2}{r^5} | {}^3\Phi \rangle \quad (2.4.)$$

$$E = \frac{3}{4} g_e^2 \beta_e^2 \langle {}^3\Phi | \frac{y^2}{r^5} - \frac{z^2}{r^5} | {}^3\Phi \rangle \quad (2.5.)$$

Aus den Definitionen in Gleichungen (2.4.) und (2.5.) geht hervor, daß D für planare Moleküle näherungsweise mit $1/r^3$ dem mittleren Abstand der Triplettelektronen proportional ist und E ein Maß für die Abweichung der Triplettelektronenverteilung von der Axialsymmetrie darstellt. Der D-Wert kann somit für planare Moleküle in unmittelbarer Beziehung zur Größe des Moleküls stehen /1/. Dieser Zusammenhang wird in den Kapiteln 6. und 7. mehrfach diskutiert. Verschiedenen Untersuchungen zufolge gilt für aromatische Moleküle, deren T_1 Zustand $\pi\pi^*$ Charakter aufweist, $D > 0$ /37,38,40/. Davon wird auch für die hier untersuchten Moleküle ausgegangen.

Es sollte darauf hingewiesen werden, daß neben der magnetischen Dipol-Dipol Wechselwirkung auch die Spinbahnkopplung (SOC), die Hyperfein- und die Kernquadrupolwechselwirkung zur Nullfeldaufspaltung beitragen. Sowohl die SOC als auch die Hyperfeinwechselwirkung kommen erst in zweiter Ordnung Störungsrechnung zum Tragen. Diese beiden Beiträge sind nicht nur für reine aromatische Kohlenwasserstoffe /1,34/, sondern auch für chloresubstituierte Aromaten /63-66/ so klein, daß sie keinen signifikanten Einfluß auf die Größe der D- und E-Parameter ausüben. Somit kann auch bei den hier durchgeführten Untersuchungen der

Beitrag der SOC und Hyperfeinwechselwirkung vernachlässigt werden. Auf den Beitrag der Kernquadrupolwechselwirkung zur Nullfeldaufspaltung wird im Kapitel 7.2.3. eingegangen.

2.3. Dynamik von T_1

Eine wichtige Voraussetzung der ODMR-Methode bildet die von der Boltzmannverteilung abweichende Besetzung der Triplett nullfeldniveaus. Das Zustandekommen dieser selektiven Besetzung der t_u -Niveaus wird in diesem Kapitel erläutert.

Die Bevölkung und Entvölkung der t_u -Niveaus unterliegt strengen Symmetrieauswahlregeln und wird durch die Mechanismen der SOC gesteuert. Die Beschreibung der Übergänge $S_1 \rightarrow T_1^u$ und $T_1^u \rightarrow S_0$ unterscheidet sich prinzipiell nicht [34]. Die folgenden Erläuterungen beschränken sich deshalb auf die Desaktivierung von T_1^u .

2.3.1. Strahlende Desaktivierung

Die strahlende Rate aus einem der drei Nullfeldniveaus von T_1 (k_u^f) in einen beliebigen Schwingungszustand von S_0 ist durch folgende Gleichung gegeben [67]:

$$k_u^f = \frac{4}{9} (W_v \alpha)^3 |\langle X_{S_0}^v | M_{S_0 T_1^u} | X_{T_1}^0 \rangle|^2 \quad (2.6.)$$

W_v ist die Emissionsfrequenz in den v -ten Schwingungszustand $X_{S_0}^v$ von S_0 , ausgehend vom 0-ten Schwingungszustand $X_{T_1}^0$ von T_1 . α ist die Feinstrukturkonstante und $M_{S_0 T_1^u}$ der elektronische Teil des Übergangsmoments in 1. Ordnung Störungsrechnung:

$$\begin{aligned}
 M_{S_0 T_1^U} = \sum_j \left[\frac{\langle S_0 | H_{SO} | T_j^U \rangle \langle T_j^U | D | T_1^U \rangle}{E_{S_0} - E_{T_j}} \right. \\
 \left. + \frac{\langle S_0 | D | S_j \rangle \langle S_j | H_{SO} | T_1^U \rangle}{E_{T_1} - E_{S_j}} \right] \quad (2.7.)
 \end{aligned}$$

Die weitere Diskussion beschränkt sich auf das elektronische Matrixelement. Der Vorfaktor in Gleichung (2.6.) ist für die einzelnen T_U 's von T_1 fast identisch, und wird deshalb nicht diskutiert.

Unter Vernachlässigung der spin-vibronischen Kopplung liefert die SOC mit vibronischer Kopplung (H_{SO} -Operator in Gleichung (2.7.)) wird entsprechend der Herzberg-Teller Näherung entlang der Normalkoordinaten Q_K entwickelt /68/) die folgenden drei Beiträge zum elektronischen Übergangsmoment:

1. Direkte SOC

$$\sum_k \frac{\langle T_1^U | H_{SO} | S_k \rangle \langle S_k | D | S_0 \rangle}{E_{T_1} - E_{S_k}} \quad (2.8.)$$

2. SOC mit vibronischer Kopplung im Singulettssystem

$$\sum_n \sum_{m \neq n} \frac{\langle T_1^U | H_{SO} | S_m \rangle \langle S_m | \partial H_e / \partial Q | S_n \rangle}{(E_{T_1} - E_{S_n}) (E_{T_1} - E_{S_m})} \langle S_n | D | S_0 \rangle \quad (2.9.)$$

3. SOC mit vibronischer Kopplung im Triplettssystem

$$\sum_n \sum_{m \neq n} \frac{\langle T_1^U | \partial H_e / \partial Q | T_m^U \rangle \langle T_m^U | H_{SO} | S_n \rangle}{(E_{T_1} - E_{S_n})(E_{T_1} - E_{T_m})} \langle S_n | D | S_0 \rangle \quad (2.10.)$$

Die direkte SOC beschreibt dabei die strahlende Entvölkerung von T_1^U in den Schwingungsgrundzustand von S_0 , während die vibronischen Kopplungen für die Übergänge in angeregte Schwingungszustände von S_0 verantwortlich sind.

Qualitative Aussagen über die Beiträge der einzelnen Matrixelement zur strahlenden Desaktivierung ermöglicht eine gruppentheoretische Analyse. Das soll am Beispiel eines Moleküls der Punktgruppe C_{2v} gezeigt werden. Die Analyse der Matrixelemente in Gleichungen (2.8.) – (2.10.) wurde in mehreren Arbeiten für Moleküle der C_{2v} -Punktgruppe – für verschiedene Ortssymmetrie ihres T_1 Zustandes – detailliert beschrieben [34,45,56]. Deshalb wird hier auf eine Darstellung der Vorgehensweise verzichtet und in Tabelle 2.1. lediglich das Ergebnis der Analyse für einen 3A_1 Zustand innerhalb der Punktgruppe C_{2v} zusammengestellt.

Die Analyse in Tabelle 2.1. beruht auf einer Festlegung des magnetischen Achsensystems, wie sie beispielsweise in Abbildung 2.2. für Veratrol bzw. in Abbildung 7.5. für BPhCl₂ (Kapitel 7.2.3.) vorgenommen wurde. Auf die Darstellung der Analyse der SOC mit vibronischer Kopplung im Triplettssystem (Gleichung (2.10.)) wird verzichtet. Sie führt im Prinzip zum gleichen Desaktivierungsverhalten der t_u -Niveaus wie die SOC mit vibronischer Kopplung im Singulettssystem (Gleichung (2.9.)). Weiterhin wurde bei der Auswertung der Matrixelemente berücksichtigt, daß die SOC zwischen $\pi\pi^*$ Zuständen gegenüber der zwischen $\pi\pi^*$ und $\sigma\pi^*$ Zuständen bzw. $\pi\sigma^*$, $\sigma\pi^*$, $n\pi^*$ und πn^* Zuständen vernachlässigbar klein ist [67,69 – 71]. Für die vibronische Kopplung ist die Symmetrie der Schwingung

t_x wird als out-of-plane-Niveau bezeichnet. Auf die unterschiedliche strahlende Desaktivierung der drei Niveaus wird näher im Kapitel 7.4.6. eingegangen.

In der obigen Diskussion wurde nur das elektronische Matrixelement berücksichtigt. Die Intensität der Phosphoreszenzbanden hängt jedoch auch vom Franck-Condon-Faktor $\left| \langle \chi_{S_0}^v | \chi_{T_1}^0 \rangle \right|^2$ ab (vergleiche Kapitel 6.7.2.1.). Dieser ist aber für alle drei Triplettsubniveaus gleich groß.

2.3.2. Strahlungslose Desaktivierung

Entsprechend zur Darstellung im Kapitel 2.3.1. resultiert auch aus der gruppentheoretischen Analyse für die strahlungslose Entvölkerung von T_1^U ein selektives Verhalten der t_U -Niveaus. Das wurde mehrfach gezeigt /34–36/ und soll hier nicht wiederholt werden.

Wie die Entvölkerung, so wird auch die Bevölkerung der t_U 's vom SOC-Mechanismus bestimmt. Somit sind alle Prozesse, die für die Besetzung der t_U -Niveaus verantwortlich sind, streng selektiv. Infolgedessen führt konstantes optisches Pumpen zur Ausbildung von Besetzungszahldifferenzen zwischen den t_U -Niveaus. Allerdings muß durch genügend tiefe Temperaturen ($T = 1.2 - 2$ K) die thermische Isolation der Triplettsubniveaus gewährleistet werden, weil sonst Spin-Gitter-Relaxationsprozesse (SLR) zu einer Boltzmannverteilung der Besetzung der Niveaus führen.

3. ODMR – Experiment

Zur Bestimmung der Kenngrößen des Triplettzustandes T_1 von organischen Molekülen im Nullfeld wurde eine Reihe von Methoden entwickelt /26/. Sie werden unter dem Oberbegriff ODMR (Optische Detektion der Magnetischen Resonanz) zusammengefaßt. Eine sehr häufig angewendete Methode beruht auf der Detektion von Phosphoreszenzphotonen (PDMR) anstelle von Photonen im Mikrowellenbereich. Sie umfaßt eine Vielzahl von Meßtechniken, die in verschiedenen Arbeiten /26,34 – 36/ dargestellt sind. Hier sollen nur die für die durchgeführten Messungen wesentlichen Techniken vorgestellt werden.

3.1. cw – MIDP

Anstelle der cw – ODMR – Methode wurde aus Intensitätsgründen die cw – MIDP – Methode (Microwave Induced Delayed Phosphorescence) /34,35/ eingesetzt. Diese Methode basiert auf den unterschiedlichen Gesamtdesaktivierungsraten k_U der Nullfeldniveaus und wird hier kurz skizziert.

Durch optisches Pumpen werden Gleichgewichtspopulationen der t_U – Niveaus erzeugt, die in Abbildung 3.1. symbolisch dargestellt sind. Das cw – MIDP – Experiment wird unter der Annahme durchgeführt, daß die in – plane Raten k_Z und k_Y wesentlich größer sind als die out – of – plane Rate k_X . Diese Situation ist für alle hier untersuchten Moleküle gegeben (vergleiche Kapitel 6.6.5. und 7.4.5.). Somit sind zum Zeitpunkt $t_1 > 5k_Z^{-1}$, $5k_Y^{-1}$ nach Unterbrechung des optischen Pumpens ($t = 0$) die Niveaus t_Z und t_Y leer, während t_X noch eine deutliche Population aufweist.

Nun wird zum Zeitpunkt t_1 der Mikrowellenvorschub gestartet und dabei die Phosphoreszenzintensität der Schwingungsbande a (siehe Abbildung 3.1.) detektiert. Für die hier untersuchten aromatischen Moleküle ist die Annahme berechtigt, daß im wesentlichen nur die Niveaus t_Z und t_Y in die

Schwingungsbande a strahlen. Daher wird beim langsamen Durchstimmen der Mikrowellenfrequenz bei Erreichen der Resonanzfrequenz $D + E$ (bzw. $D - E$) infolge des induzierten Populationswechsels von t_x nach t_z (bzw. t_y) eine Zunahme der Phosphoreszenzintensität der Bande a beobachtet. Da das so erhaltene cw-MIDP-Signal als Hintergrund die abklingende Phosphoreszenz aufweist, wird in einer zweiten Messung der Phosphoreszenzzerfall ohne Mikrowelleneinstrahlung aufgenommen und von

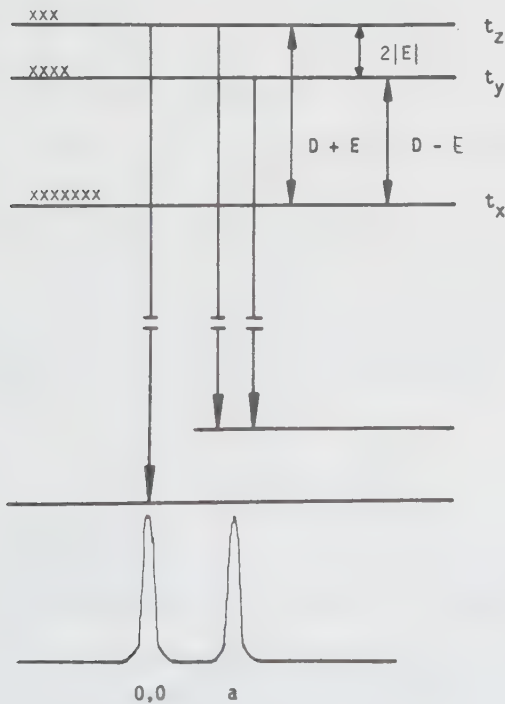


Abb. 3.1.: Phosphoreszenz aus den Nullfeldniveaus in die Schwingungszustände des Grundzustandes.

der ersten Kurve abgezogen. Das resultierende Differenzsignal ermöglicht eine genaue Lokalisierung des Übergangs. Ein solches Signal zeigt Abbildung 3.2.

Auf diese Weise lassen sich die Resonanzfrequenzen des $(t_z - t_x)$ - bzw. $(t_y - t_x)$ -Übergangs bestimmen. Hingegen ist es wesentlich schwieriger die $(t_y - t_z)$ -Resonanz zu detektieren, weil die beiden in-plane-Niveaus zumeist ähnliche Gesamtdesaktivierungsraten aufweisen. Deshalb wurde bei den hier untersuchten Molekülen auf die Detektion dieses $(2E)$ -Übergangs verzichtet. Für die Bestimmung der Parameter D und E ist dies jedoch ohne Belang, weil ihre Größe eindeutig aus den beiden jeweils detektierten Übergängen $D + E$ und $D - E$ folgt (vergleiche Kapitel 6.6.4. und 7.2.3.).



Abb. 3.2.: cw-MIDP-Signal ($D + E$) von Reticulin/HCl in THF.

3.2. MIDP – Experimente

Die Durchführung der MIDP – Experimente /72–74/ unterscheidet sich von den cw – MIDP – Experimenten nur durch das wesentlich schnellere Durchfahren der Mikrowelle durch die Resonanzfrequenz. Die MIDP – Experimente erlauben unter anderem die Bestimmung der Gesamtdesaktivierungsraten k_U und der relativen strahlenden Raten k_U^r . Das wird im folgenden anhand des in Abbildung 3.1. dargestellten Desaktivierungsverhalten gezeigt. Bei allen kinetischen Experimenten wird von der Annahme isolierter Nullfeldniveaus ausgegangen.

3.2.1. Zerfallsrate eines "dunklen" Niveaus

Die Bestimmung der Rate k_X des langsam, strahlungslos ("dunkel") desaktivierenden Niveaus t_X erfordert die gleichen experimentellen Bedingungen wie das cw – MIDP – Experiment im Kapitel 3.1. Jedoch wird beim MIDP – Experiment zum Zeitpunkt t_1 nach Unterbrechung des optischen Pumpens die Mikrowelle sehr schnell durch die $(t_X - t_Z)$ – Resonanz durchgestimmt. Aus dem plötzlichen Populationswechsel resultiert ein scharfer Anstieg der Phosphoreszenz. Die Höhe des MIDP – Signals ist gegeben durch /34/:

$$h_{XZ} = c f_{XZ} N_X(0) \exp(-k_X t_1) (k_Z^r - k_X^r) \quad (3.1.)$$

c : Apparatekonstante

f_{XZ} : Konversionsfaktor

$N_X(0)$: Besetzungszahl des t_X – Niveaus zum Zeitpunkt $t = 0$

Variiert man bei diesem Experiment die Zeit t_1 , so kann man aus einer Höhenanalyse – d.h. dem logarithmischen Auftrag von h_{XZ} in Abhängigkeit von t_1 – die Rate k_X erhalten /34/.

Die Rate k_X kann alternativ mit Hilfe des $(t_X - t_Z)$ – oder $(t_X - t_Y)$ – Übergangs bestimmt werden. Soweit bei den hier untersuchten Molekülen kinetische

Experimente möglich waren, wurden für die Bestimmung der Rate k_x beide Alternativen benützt. Die vorgenommene Zuordnung der zwei detektierten cw-MIDP-Signale zu den Übergängen $D + /E/$ und $D - /E/$ in Kapiteln 6.6.4. und 7.2.3. wurde durch die jeweils identischen (innerhalb des Meßgenauigkeit) Werte der Rate k_x aus den beiden obengenannten Experimenten bestätigt.

3.2.2. Zerfallsrate eines strahlenden Niveaus

Die Gesamtdeaktivierungsraten k_z und k_y wurden nicht mit dem herkömmlichen Verfahren /74/, sondern mit einem etwas modifizierten Verfahren, das sich durch geringere experimentellen Anforderungen auszeichnet, bestimmt. Das war insbesondere für die im Kapitel 6. diskutierten Moleküle von Vorteil, da diese eine recht geringe Phosphoreszenzintensität aufwiesen, die zudem noch im Verlauf der Experimente abnahm (siehe Kapitel 6.6.). Die experimentellen Bedingungen für dieses Verfahren entsprechen denen in Kapitel 3.2.1. Bei der Erzeugung des MIDP-Signals zur Zeit t_1 nach Schließen des Photoverschlusses muß hier vor allem die Bedingung $t_1 > 5k_z^{-1}, 5k_y^{-1}$ eingehalten werden.

Unter dieser Bedingung werden zur Bestimmung von k_z zwei Kurven aufgezeichnet (Abbildung 3.3.):

- 1) Der Verlauf der Phosphoreszenz $A(t)$ vor und nach dem schnellen Durchfahren der $(t_x - t_z)$ -Resonanz.
- 2) Der Verlauf der Phosphoreszenz $B(t)$ ohne eingeschaltetes Mikrowellenfeld.

Beide Kurven sind für $t < t_1$ identisch. Da zum Zeitpunkt t_1 nur noch das t_x -Niveau besetzt ist, entspricht $B(t > t_1)$ der Strahlung aus dem t_x -Niveau und $A(t > t_1)$ der induzierten Phosphoreszenz aus t_z plus der Phosphoreszenz aus t_x . Die Subtraktion der beiden Kurven $A(t) - B(t)$ läßt sich für $t > t_1$ näherungsweise durch die Zerfallskurve des t_z -Niveaus

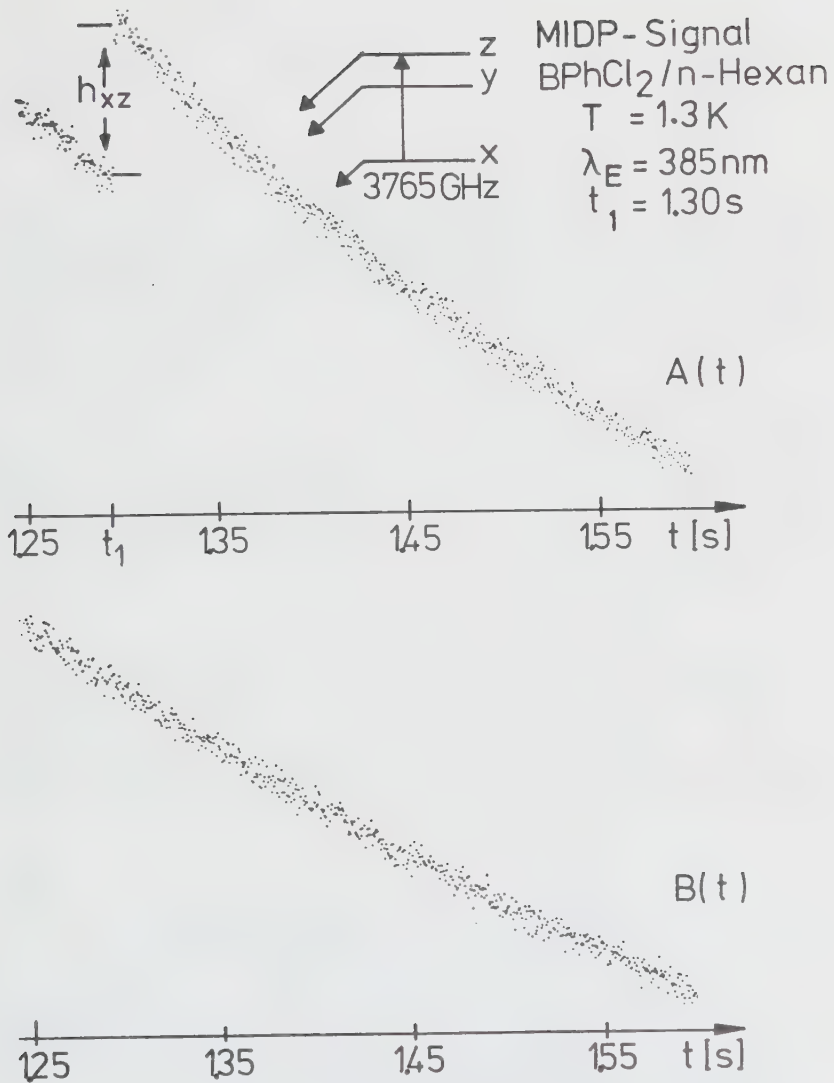


Abb. 3.3.: Analyse eines MIDP-Signals von BPhCl_2 in $n\text{-Hexan}$.

beschreiben:

$$N_Z(t) = f_{XZ} N_X(t_1) \exp(-t k_Z) \quad (3.2.)$$

$N_X(t_1)$: Besetzungszahl von t_X im Moment vor der
Umpopulierung durch die Mikrowelle

Nach Logarithmieren und linearer Regression über t ($t > t_1$) erhält man aus der Differenzkurve die Rate k_Z . Mit einem analogen Verfahren wird k_Y bestimmt.

3.2.3. Relative strahlende Raten

Die Methode zur Bestimmung der relativen strahlenden Raten k_U^r wurde ausführlich beschrieben /34/. Unter Einhaltung der Bedingung $t_1 > 5k_Z^{-1}$, $5k_Y^{-1}$ konnte auch diese Methode hier etwas vereinfacht werden. Das wird im folgenden kurz skizziert.

Das Experiment zur Bestimmung der relativen Raten k_U^r ist mit dem im Kapitel 3.2.2. im Prinzip identisch. Lediglich die Auswertung der Kurven $A(t)$ und $B(t)$ in Abbildung 3.3. unterscheidet sich von der in Kapitel 3.2.2. Die Höhe des durch Kurve $A(t)$ repräsentierten MIDP-Signals wird durch folgende Formel beschrieben /34/:

$$h_{XZ}(t_1) = c f_{XZ} N_X(t_1) (k_Z^r - k_X^r) \quad (3.3.)$$

$N_X(t_1)$: Besetzungszahl von t_X im Moment vor der
Umpopulierung durch die Mikrowelle

Dabei wurde angenommen, daß zum Zeitpunkt t_1 die beiden Niveaus t_Z und t_Y leer sind. Andererseits entspricht die Phosphoreszenzintensität $B(t_1)$ ausschließlich der Strahlung aus t_X . Daraus resultiert:

$$B(t_1) = c N_X(t_1) k_X^r \quad (3.4.)$$

Der Quotient aus der Signalhöhe $h_{xz}(t_1)$ und $B(t_1)$ liefert für das strahlenden Ratenverhältnis:

$$\frac{k_Z^r}{k_X^r} = \frac{h_{xz}(t_1)}{B(t_1) f_{xz}} \quad (3.5.)$$

Das im Kapitel 3.2.2. beschriebene MIDP – Experiment ermöglicht somit auch die Bestimmung von k_Z^r/k_X^r . Gleichung (3.5.) zeigt jedoch, daß für die Auswertung hier zusätzlich der Konversionsfaktor f_{xz} in einem gesonderten Experiment bestimmt werden muß. Das bereitet keine Schwierigkeiten und ist an anderer Stelle /34/ detailliert beschrieben.

Unter Einstrahlung der $(t_x - t_y)$ – Resonanz wird mit dem gleichen Verfahren das Verhältnis k_Y^r/k_X^r bestimmt. Somit sind die relativen strahlenden Raten der drei Nullfeldniveaus festgelegt.

4. Apparatives

4.1. Absorptionsspektrometer

Alle Absorptionsspektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Perkin – Elmer Spektralphotometer Modell 330 aufgenommen.

4.2. ODMR – Apparatur

Der Aufbau der ODMR – Apparatur und ihre einzelnen Komponenten wurden bereits ausführlich beschrieben /34,35/. Dieser ursprüngliche Aufbau war allerdings auf Untersuchungen von angeregten Zuständen beschränkt, die durch die Anregung mit einer Quecksilberhochdrucklampe erzeugt wurden. Die Verwendung eines gepulsten Farbstofflasersystems als Anregungslichtquelle erforderte einige Veränderungen der ODMR – Apparatur, die sehr gut dokumentiert sind /36/. Diese Weiterentwicklung der Anlage ermöglicht die alternative Verwendung beider Lichtquellen zur Aufnahme von ODMR – und Emissionsspektren. Beide Alternativen wurden hier genutzt. Im folgenden wird das ODMR – Spektrometer und der Kryostat kurz charakterisiert. Die Temperaturmessung und die hier bei den meisten MIDP – Experimenten verwendete Konfiguration der Zeitsteuerung werden ausführlicher erläutert, da diese bislang nicht beschrieben wurden.

4.2.1. ODMR – Spektrometer

Abbildung 4.1. zeigt schematisch das ODMR – Spektrometer mit seinen wichtigsten Komponenten für Messungen mit einer Hg – Lampe. Wird das Lasersystem als Anregungslichtquelle verwendet, sind einige – einfach durchzuführende – Veränderungen an den Komponenten in Abbildung 4.1. vorzunehmen. Vor allem muß der Aufbau der optischen Anregung modifiziert werden. Das gesamte Lasersystem und seine Integration in die ODMR – Apparatur wurden sehr ausführlich beschrieben /36/. Hier werden deshalb lediglich die einzelnen Komponenten kurz erläutert, die für die

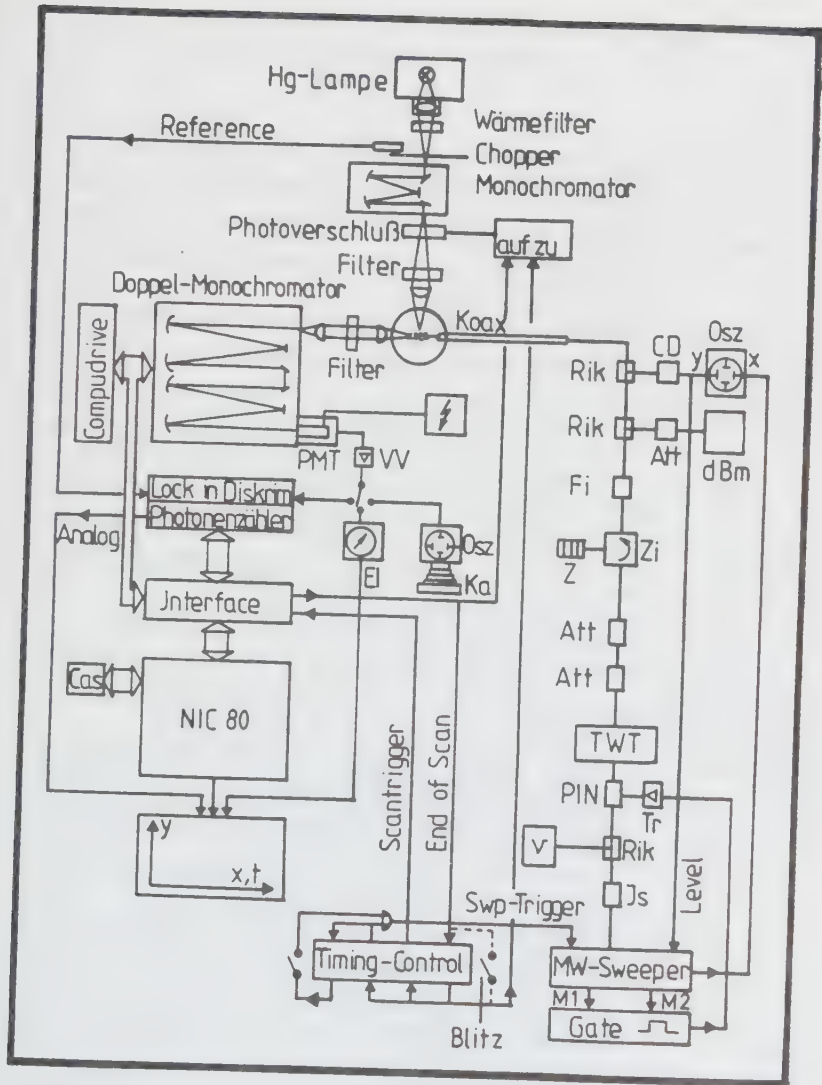


Abb. 4.1.: ODMR – Spektrometer.

Tab. 4.1.: Komponenten des ODMR – Spektrometers.

Anregung und Emission:

Lampe	OSRAM HBO 200 in ORIEL 6145 im Netzteil ORIEL 6240
Blitz	CHADWDICK-HELMUTH 136
Chopper	ORTEC 9479
Monochromator	SPEX 1670 Minimate
Photoverschluß	COMPUR 141
Filter	SCHOTT UVR 310, UVR 250, UV-PIL, UG-Serie
Linse	THERMAL QUARZ SCHMELZE
Monochromator	SPEX 1402 Czerny-Turner Doppelmonochromator mit Compudrive-Steuerung

Lumineszenzregistrierung:

PMT	Photomultiplier RCA C31034 in Peltier-Kühlgehäuse TE-104-RFSS von PRODUCTS for RESEARCH oder RCA 1P28
$\downarrow$	Hochspannungsversorgung für PMT, NUCLETRON NU 1250 B
VV	schneller Vorverstärker ORTEC 9301
El	Elektrometerverstärker KEITHLEY 610 B
Osz	Speicheroszilloskop TEKTRONIX 466
Photonenzähler	ORTEC 5C1 mit Diskriminator 5C 14 und Lock in 5C21
NIC 80	Mittelwertrechner NICOLET INSTRUMENT CORP. mit ASR 33 Fernschreiber
Cass	Kassettensystem NIEFERT INDUSTRIE ELEKTRONIK
X,Y-Schreiber	HEWLETT PACKARD 7004B

Mikrowellenteil:

MW-Sweeper	Mikrowellensweepgenerator WEINSCHEL 430 A,
Gate	Torschaltung zur Steuerung der PIN-Diode
Js	Isolator WESTERN MICROWAVE
Rik	Richtkoppler MECA, HEWLETT PACKARD
PIN	Pin-Dioden Schalter HEWLETT PACKARD 33144 mit
Tr	Treiber HEWLETT PACKARD 33190 A
v	Frequenzzähler HEWLETT PACKARD 5245 L
TWT	Wanderfeldröhrenverstärker HUGHES 1177 H bzw. Transistorenverstärker M/A-MICROWAVE POWER DEVICES LAB 1 Serie
Att	Abschwächer WEINSCHEL
Zi	Zirkulator WESTERN MICROWAVE
Z	Abschlußwiderstand NARDA
Fi	Tiefpaßfilter MICROLAB La 80 N Serie
dBm	Leistungsmesser SYSTRON DONNER 4020
CD	Kristalldetektor HEWLETT PACKARD 423 A
Osz	Oszilloskop TELEQUIPMENT D 65
Koax	Eigenbau bzw. UT 141 S Semi Rigid

zumeist mit der Hg-Lampe durchgeführten Messungen wesentlich sind. Weitere Einzelheiten können den Dissertationen /34–36/ entnommen werden.

Die Probe befindet sich im optischen Fuß eines Kryostaten, der auf $T < 1.5$ K abgekühlt werden kann. Die Mikrowelle wird über den Probenhalter, der gleichzeitig als Koaxleiter dient, auf die in einer "slow-wave-helix" befindliche Probe geführt.

Als Lichtquelle wird eine 200 W Quecksilberhochdrucklampe verwendet. Die Selektion der erforderlichen Anregungswellenlänge aus dem Linienspektrum der Hg-Lampe erfolgt durch einen Monochromator und eine geeignete Wahl von Interferenzfiltern.

Die Emission wird im rechten Winkel zur Anregung mit Hilfe eines Photomultipliers detektiert. Breitband- bzw. Kantenfilter unterdrücken die Intensität des Streulichts.

Zur Erzeugung von Mikrowellenstrahlung stehen verschiedene Sweepgeneratoren, MW-Verstärker und weitere MW-Bauteile zur Verfügung, so daß der Frequenzbereich 0.01 – 12.4 GHz abgedeckt ist.

Die Aufnahme und Verarbeitung der Daten erfolgt mit einem 20 bit Mittelwertrechner (Nic 80, Fa. Nicolet). Zusammen mit einer externen Steuereinheit dient der Rechner weiterhin zur zeitlichen Steuerung der ODMR-Experimente.

Die obengenannten Komponenten des ODMR-Spektrometers sind in Tabelle 4.1. detailliert aufgelistet.

4.2.2. Kryosystem

Zur Unterdrückung der temperaturabhängigen SLR muß die Probe auf sehr tiefe Temperaturen ($T < 1.5$ K) abgekühlt werden. Dazu dient ein Kryosystem, das im wesentlichen aus einem Kombi-Kryostat

(Conti-IT-Spectro, Fa. CRYOVAC) und einem Temperatur-Meß- und Regelgerät (TIC 303 M, Fa. CRYOVAC) besteht.

Während die Funktionsweise des Kryostaten bereits ausführlich erklärt wurde /36/, existiert nur eine kurze Charakterisierung des Regelgeräts /36/, die vor allem keine Informationen über die verwendeten Temperaturmeßfühler und ihre Eichung enthält. Deshalb wird hier neben einer kurzen schematischen Darstellung des Kryostaten eine detaillierte Beschreibung der Temperaturmessung gegeben.

4.2.2.1. Kryostat

Der Conti-IT-Kryostat in Abbildung 4.2. kann wahlweise als Bad- oder Verdampferkryostat betrieben werden. Durch diese Kombination werden Temperatureinstellungen von ca. 1.2 – 350 K möglich.

Die Probe befindet sich im optischen Fuß des Kryostaten, der vier im rechten Winkel zueinander angeordneten Fensterpaare besitzt.

Alle ODMR-Experimente wurden bei ca. 1.3 K im Badbetrieb durchgeführt. Dazu wurde das Probenrohr bei voll geöffnetem Kaltventil mit flüssigem Helium gefüllt, das zur Erzeugung der Meßtemperatur durch eine He-Pumpe (ALCATEL T 2100 /34/) abgepumpt wurde. Die Rückgewinnung des während der Messung anfallenden gasförmigen Heliums ist an anderer Stelle dargestellt /34 – 36/.

4.2.2.2. Temperaturmessung

Das Temperaturmeß- und Regelgerät bietet die Möglichkeit durch den integrierten Mikroprozessor (Typ 6502) und weitere Baugruppen, verschiedene Temperaturmeßfühler (max. 2 Stück) gleichzeitig in das Probenrohr des Kryostaten einzusetzen und eine direkte Temperaturanzeige in K zu erhalten. Zum Anschluß unterschiedlicher Temperaturfühler dienen austauschbare Meßkarten, deren Meßprinzip an die Besonderheiten des

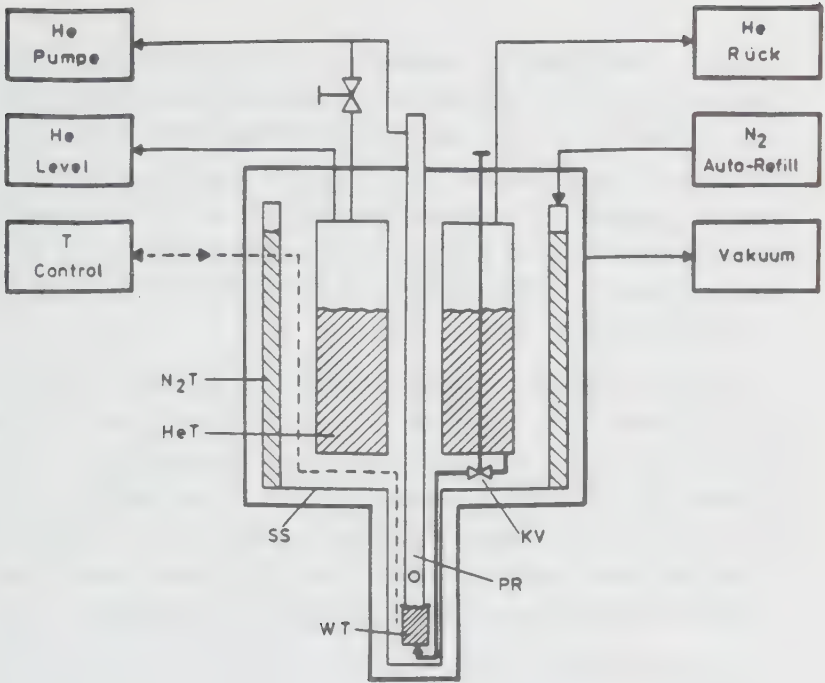


Abb. 4.2.: Kryosystem.

Tab. 4.2.: Komponenten des Kryosystems.

He Pumpe	: Heliumpumpe ALCATEL T 2100
He Level	: Heliumfüllstandanzeige AMERICAN MAGNETICS
He Rück	: Heliumrückgewinnungsanlage
T Control	: Temperatur-Meß- und Regelgerät TIC 303 M CRYOVAC
Vakuum	: Hochvakuumpumpe BALZER PE 063 H und DUO 004 A
KV	: Kaltventil
PR	: Probenrohr
WT	: Wärmetauscher
SS	: Strahlungsschild

jeweiligen Temperaturfühlers angepaßt ist. Sämtliche Meßkarten liefern – bei unterschiedlichem Meßprinzip – eine genormte Ausgangsspannung für den AD-Wandler, der zusammen mit dem Mikroprozessor dieses Signal in eine Binärzahl umwandelt. Aus der gemessenen Istspannung wird der dieser Spannung zugeordnete Temperaturwert errechnet und in K angezeigt. Die Berechnung der T-Werte erfolgt für jeden angeschlossenen Fühler an Hand einer Kennkurve (z.B. Temperatur– Spannungskurve), die für jeden Fühler gesondert einzugeben ist.

Die von uns verwendeten Temperaturfühler sind eine Si-Diode und ein Kohlewiderstand. Das Meßprinzip für die Si-Diode beruht auf einer Bestimmung der temperaturabhängigen Gleichspannung mittels Konstantstrom (in Durchgangsrichtung); für den Kohlewiderstand wird der temperaturabhängige Leitwert mittels Wechselstrommessung bestimmt. Der Einsatz der beiden Sensoren ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der Temperatur über den ganzen Bereich zwischen 1.2 K und 350 K.

Die Temperaturmessung wird durch die vom Hersteller gelieferte partiell geeichte ($10\ \mu\text{A}$) Si-Diode erleichtert, deren Temperaturverhalten nach Abgleichen der zugehörigen Meßkarte der mitgelieferten Eichkurve entsprechen sollte. Nach der Eingabe der Wertepaare dieser Eichkurve in die entsprechenden Kanäle des Regelgeräts kann im Prinzip die jeweilige Temperatur direkt abgelesen und folglich auch die Temperatur–Widerstandswertepaare des Kohlewiderstands ermittelt werden.

Allerdings zeigte die vom Hersteller "geeichte" Si-Diode entgegen unseren Erwartungen ein von der Eichkurve abweichendes Verhalten. Der Verlauf der gelieferten Eichkurve der Si-Diode ist in Abbildung 4.3. dargestellt. Aus dem Verlauf geht hervor, daß die Si-Diode für $T < 26\ \text{K}$ ein sehr empfindliches Temperatur– Spannungsverhalten zeigt und damit Eichfehler vor allem in diesem Temperaturbereich zu erwarten sind. Tatsächlich stimmte bei Füllung des Kryostaten mit flüssigem Stickstoff die aus der Eichkurve abgelesene Temperatur mit dem Siedepunkt des Stickstoffs (T_{Sp}

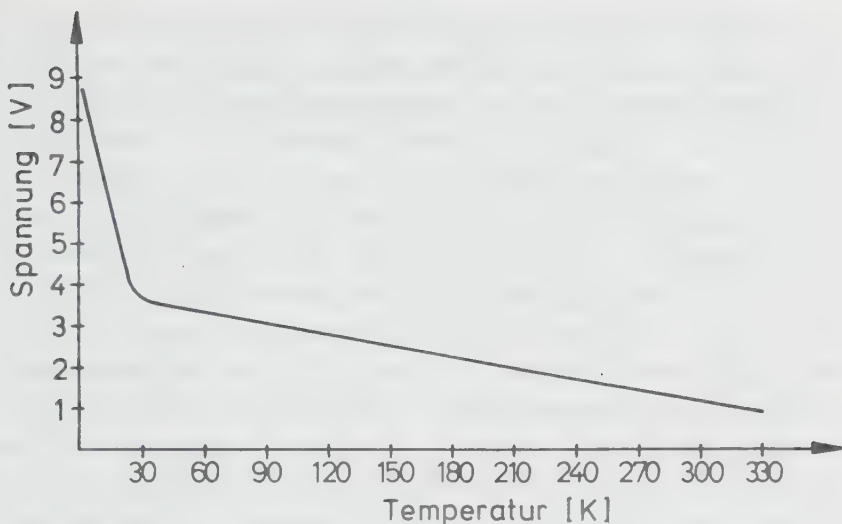


Abb. 4.3.: Eichkurve der Si-Diode.

= 77.4 K bei Standarddruck /75/) recht gut überein. Hingegen liefert die Eichkurve bei Füllung mit flüssigem Helium ($T_{SP} = 4.2$ K bei Standarddruck /75/) den falschen Wert von ca. 2.2 K. Deshalb war eine Korrektur der Eichwerte der Si-Diode im "unteren" Temperaturbereich erforderlich.

Eine korrekte Neueichung der Si-Diode wäre im Prinzip mit Hilfe des Anschlusses eines Dampfdruckthermometers an die dafür vorgesehen Dampfdruck-Meßkammer des Kryostaten möglich. Allerdings standen die für eine solche Temperatur- Dampfdruckmessung erforderlichen Geräte nicht über den ganzen Temperaturbereich (1.2 K – 350 K) zur Verfügung. Da keine temperaturabhängigen Experimente hier durchgeführt wurden, genügte jedoch eine genäherte Korrektur der Eichwerte.

Die benötigte Korrektur der Eichkurve für den "unteren" Bereich konnte sehr einfach vorgenommen werden, da für $T < 26 \text{ K}$ die numerische Analyse der gelieferten Eichkurve einen eindeutig linearen Zusammenhang zwischen den Temperatur- und Spannungswerten der Si-Diode ergab (Determinationskoeffizient 0.998). (Für den Bereich $T > 26 \text{ K}$ existiert auch ein linearer Zusammenhang, allerdings mit einer anderen Steigung und einem anderen Achsenabschnitt.) Mit Hilfe eines Manometers (WALLACE – TIERNAN, FA 160, fein) wurden zwischen ca. 1.3 K und 4.2 K neue ("richtige") Temperatur-Spannungswertepaare bestimmt. Aufgrund der angenommenen linearen Beziehung konnte aus den gemessenen Wertepaaren regressionsanalytisch der korrigierte Verlauf der Eichkurve der Si-Diode für $T < 26 \text{ K}$ berechnet werden. Nach der Eingabe der so berechneten neuen Wertepaare für $T < 26 \text{ K}$ und der Wertepaare aus der ursprünglichen Eichkurve für $T > 26 \text{ K}$ (Tabelle 4.3.) wurden die Temperatur-Widerstandswertepaare des Kohlewiderstands für den Temperaturbereich 1.3 – 294 K (Tabelle 4.3.) ermittelt und eingegeben.

Das Temperaturmeß- und Regelgerät verfolgt mittels der beiden Sensoren ständig die Temperatur im Wärmeaustauscher des Kryostaten und erlaubt durch Regelung der Heizleistung des Wärmeaustauschers eine beliebige Temperatureinstellung zwischen ca. 1.2 – 350 K. Damit sind temperaturabhängige Messungen möglich. Da solche Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt wurden, wird hier auf eine Beschreibung der Temperaturregelung verzichtet.

Es sollte angemerkt werden, daß genaue temperaturabhängige Messungen eine exakte Neueichung der beiden Sensoren erfordern würden.

Tab. 4.3.: Temperatur – Spannungswertepaare der Si – Diode (für $T < 26 \text{ K}$ korrigiert, für $T > 26 \text{ K}$ laut Eich-tabelle) und Temperatur – Widerstandswertepaare des Kohlewiderstands.

<u>Si-Diode</u>			<u>Kohlewiderstand</u>		
Kanal	Temperatur [K]	Spannung [V]	Kanal	Temperatur [K]	Widerstand [Ohm]
20	1.38	8.702	60	294.00	8.826
21	1.44	8.692	61	265.00	8.787
22	1.61	8.662	62	240.00	8.763
23	1.72	8.643	63	220.00	8.720
24	2.14	8.571	64	185.00	8.583
25	2.35	8.535	65	178.00	8.526
26	2.87	8.446	66	175.20	8.507
27	3.40	8.354	67	168.60	8.460
28	3.92	8.266	68	155.00	8.350
29	5.01	8.079	69	146.80	8.280
30	6.01	7.902	70	130.90	8.111
31	7.03	7.731	71	118.50	7.936
32	8.02	7.561	72	109.10	7.786
33	9.02	7.390	73	92.05	7.486
34	14.06	6.524	74	85.54	7.352
35	19.14	5.652	75	80.22	7.210
36	24.06	4.805	76	70.00	6.942
37	30.00	3.693	77	63.87	6.751
38	40.00	3.582	78	52.55	6.322
39	50.00	3.505	79	44.84	5.975
42	60.00	3.428	80	37.99	5.589
41	80.00	3.259	81	30.97	5.088
42	90.00	3.172	82	24.00	4.548
43	100.00	3.085	83	19.99	4.134
44	125.00	2.861	84	15.99	3.670
45	150.00	2.632	85	12.99	3.169
46	175.00	2.400	86	9.99	2.449
47	200.00	2.164	87	8.00	1.996
48	225.00	1.929	88	7.20	1.788
49	250.00	1.705	89	6.44	1.646
50	260.00	1.618	90	5.01	1.450
51	270.00	1.529	91	4.16	0.880
52	280.00	1.439	92	3.66	0.776
53	285.00	1.395	93	2.98	0.633
54	290.00	1.348	94	2.43	0.520
55	295.00	1.301	95	1.95	0.418
56	300.00	1.254	96	1.71	0.368
57	310.00	1.159	97	1.59	0.344
58	320.00	1.061	98	1.49	0.318
59	330.00	0.964	99	1.35	0.287

4.2.3. Zeitsteuerung

Eine präzise Zeitsteuerung ist für alle ODMR-Experimente von entscheidender Bedeutung. Der Aufbau und die Funktion der Zeitsteuerungseinheiten wurden detailliert beschrieben /36/. Hier wird lediglich das Grundprinzip der Zeitsteuerung und die für die zumeist mit Hg-Lampe durchgeführten (cw-) MIDP-Experimente benötigte Konfiguration (Blockschaltbild) kurz erklärt.

Die Ansteuerung verschiedener Geräte (z.B. Photoverschluß, Mikrowellensweeper, Photonenzähler usw.) erfolgt über Module (Kanäle). Dabei muß je nach Experiment eine verschiedene Anzahl von Modulen eingesetzt und aufeinander abgestimmt werden. Die wesentliche Funktion der Module besteht darin, ein Trägersignal wählbarer Polarität (Trig + oder Trig -) zu empfangen und nach einer definierten Verzögerungszeit am Gate-Ausgang einen Puls auszugeben, dessen Polarität von der Einstellung am Gate-Ausgang (Gate + oder Gate -) abhängt. Der Puls des Gate-Ausgangs kann zur Ansteuerung eines der Geräte und/oder eines weiteren Moduls benützt werden.

4.2.3.1. Konfiguration zur Aufnahme von (cw-) MIDP-Spektren bei Anregung mit einer Quecksilberhochdrucklampe

Verschiedene Konfigurationen zur Aufnahme von ODMR-Spektren bei Laseranregung wurden bereits vorgestellt /36/. Hier soll lediglich die erforderliche Konfiguration zur Aufnahme von (cw-) MIDP-Spektren mit einer Hg-Lampe erläutert werden.

Das entsprechende Schaltschema enthält Abbildung 4.4. Der Rechner aktiviert über das C-Trigger Interface das erste Modul der Zeitsteuerung Tim Gen 1. Dieses Modul steuert den Photoverschluß (PV) und bestimmt damit die Belichtungszeit t_1 der Probe durch die Hg-Lampe. Nach Ablauf der Zeit t_1 wird der Photoverschluß geschlossen und gleichzeitig Tim Gen 2

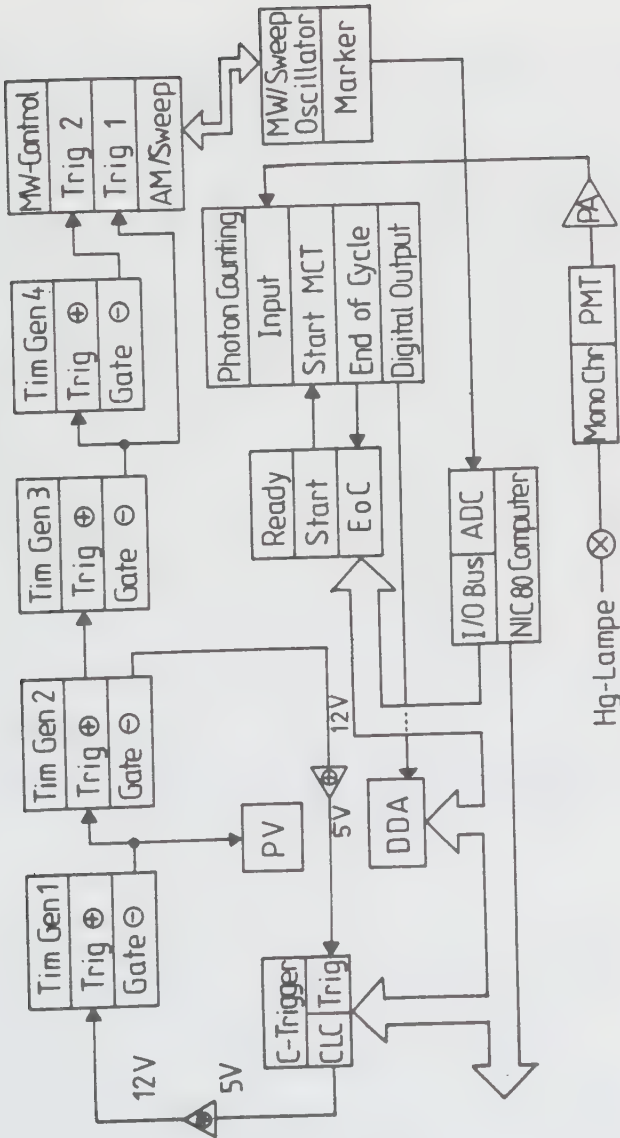


Abb. 4.4.: Konfiguration zur Aufnahme von (cw-) MIDP-Spektren bei Anregung mit einer Hg-Hochdrucklampe.

und Tim Gen 3 getriggert. Tim Gen 2 bestimmt die Verzögerungszeit t_2 zwischen dem Schließen des Photoverschlusses und der Datenaufnahme. Dabei startet Tim Gen 2 nach der Zeit t_2 über das C-Trigger- und Ready-Interface das Photon Counting, dessen Daten (Digital Output) über das DDA-Interface in den Rechner übertragen werden. Das C-Trigger-, das Ready- und DDA-Interface sind in allen Konfiguration fest miteinander verbunden. Ihre Funktionsweise wurde bereits ausführlich beschrieben /36/. Die Länge des Detektionsgates wählt man am Photon Counting (Zählzeit MCT). Tim Gen 3 startet zu einer Verzögerungszeit t_3 nach Schließen des PV die MW-Control und damit den MW-Sweeper. Tim Gen 4 wird von Tim Gen 3 getriggert und ermöglicht durch seine Ansteuerung der MW-Control einen zweiten Start des MW-Sweeper zur Zeit t_4 nach dem Beginn der ersten MW-Einstrahlung. Das Ende der Zählzeit erkennt der Rechner am logischen Zustand des Ready-Flipflops, das vom End of Cycle-Puls des Photon Counting gesetzt wird /36/. Die Pulsfolge kann infolge der Aktivierung des C-Trigger durch den Rechner von neuem beginnen. Sie wird entsprechend der am Rechner eingegebenen Scanzahl (NS) wiederholt. Die Intensität der beobachteten Emission wird auf einen Photomultiplier (PMT) fokussiert und nach Aufarbeitung des Signals durch den Vorverstärker (PA) und das Photon Counting an den Rechner weitergegeben /36/.

5. Proben

Die Benzolderivate Veratrol (MERCK, z. Analyse, 99 %) und Guajacol (ALDRICH, 98 %) wurden vor der Probenpräparation gereinigt /56/, da sie bräunliche Verunreinigungen enthielten. Das Tetrafluoroborat- und Hexachloroantimonatsalz des Triphenylcarbeniumions (EGA CHEMIE, >98 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Alle untersuchten Alkaloide Codein, Morphinhydrochlorid, Berberinchlorid und Reticulinhydrochlorid wurden uns freundlicherweise vom Arbeitskreis Professor M. H. Zenk, Institut für Pharmazeutische Biologie, LMU-München, in reiner Form zur Verfügung gestellt. Die untersuchten Borverbindungen Triphenyl-, Diphenylchloro- und Phenyldichloroboran konnten freundlicherweise vom Arbeitskreis Professor H. Nöth, Institut für Anorganische Chemie, LMU-München, in reiner Form erhalten werden. Die Hexachloroantimonatsalze des Diphenylchloro- bzw. Phenyldichlorocarbeniumions wurden nach Literaturvorschrift /76,77/ synthetisiert und gereinigt.

5.1. Probenpräparation

Mit Ausnahme der Alkaloide sind alle untersuchten Substanzen oxidations- bzw. hydrolyseempfindlich. Deshalb wurden alle Arbeiten mit diesen Substanzen unter feingereinigtem Stickstoff durchgeführt.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet. Dabei konnten die nicht chlorierten Lösungsmittel n-Hexan (MERCK, Uvasol für die Fluoreszenzspektroskopie), n-Oktan (MERCK, z. Synthese, 99 %) und Tetrahydrofuran (spektroskopisch reines Tetrahydrofuran wurde vom Arbeitskreis Professor H. Nöth) mit Hilfe einer Na/K-Legierung einer sehr effektiven Trocknung unterzogen werden. Das n-Oktan wurde zusätzlich nach Vorschrift /78/ gereinigt. Methylenchlorid und Chloroform wurden von Fa. MERCK (Uvasol) bezogen und über Lithiumalanat getrocknet.

Von allen Verbindungen wurden in den entsprechenden Lösungsmitteln 10^{-2} – 10^{-3} -molare Lösungen hergestellt. Die frischen Lösungen wurden sofort an einer Hochvakuumapparatur in mehreren Gefrieren – Abpumpen – Auftauen – Zyklen entgast und in Suprasil B Ampullen abgeschmolzen.

6. Untersuchung der Alkaloide und ihrer molekularen Untereinheiten

6.1. Alkaloidbegriff

Unter dem Begriff "Alkaloide" versteht man gewöhnlich eine Gruppe von stickstoffhaltigen, basischen Verbindungen, die in Pflanzen vorkommen und auf den tierischen bzw. menschlichen Organismus eine ausgeprägte, meist charakteristische Wirkung ausüben /79/. Vom chemischen Standpunkt aus sind Alkaloide keine einheitliche Stoffklasse; gemeinsam ist ihnen nur, daß sie als Grundgerüst verschiedene heterozyklische Ringe enthalten /79/.

Hinsichtlich ihrer chemischen Struktur werden Alkaloide in verschiedene Stoffgruppen eingeteilt, deren Vertreter jeweils gemeinsame Strukturmerkmale aufweisen. Zu der Vielzahl dieser Stoffgruppen gehören beispielsweise Pyridin-Alkaloide (z.B. Nikotin), Tropaalkaloide (z.B. Cocain), Mutterkornalkaloide (synthetischer Stellvertreter: Lysergsäurediäthylamid (LSD)). Von großer Bedeutung sind Alkaloide vom Isochinolin-Typ, deren Hauptquelle der eingedickte Milchsaft unreifer Mohnkapseln ist. Je nach ihrem chemischen Aufbau teilt man diese große Stoffgruppe in verschiedene Untergruppen ein. In dieser Arbeit wurden einige Stellvertreter der Isochinolin-Alkaloide, denen eine besondere Bedeutung wegen ihrer medizinischen Verwendung zukommt, hinsichtlich ihrer T_1 Eigenschaften untersucht. Als Vertreter der Papaverinuntergruppe wurde das Reticulinalkaloid, der Berberinuntergruppe das Berberin selbst und der Morphinuntergruppe die Opiumalkaloide Morphin und Codein ausgesucht.

6.2. Zusammenhang zwischen elektronischer Struktur und pharmakologischer Wirkung von Alkaloiden

Die Bedeutung der Isochinolin-Alkaloide liegt in ihrer vielfältigen pharmakologischen Verwendung. Morphin wird medizinisch zur Schmerzlinderung verwendet /80/; Codein wirkt spezifisch auf das Hustenzentrum /80/. Wegen ihrer dämpfenden Wirkung auf das zentrale

Nervensystem werden diese zwei Alkaloide auch zur Gruppe der Narkotika gerechnet. Reticulin wirkt zentral anregend /55,81/; Berberin verfügt über eine parasympholytische Wirkung /52,55,82/.

Der Wirkungsmechanismus der Alkaloide auf molekularer Ebene konnte bislang nicht vollständig aufgeklärt werden /52,55,80/. Intensiv untersucht ist der Wirkungsmechanismus vor allem für die Gruppe der Narkotika /53,54,83 – 85/. Es wird angenommen, daß zwischen der elektronischen Struktur der Narkotika und ihrer pharmakologischen Wirkung ein enger Zusammenhang besteht /53,54/. So wird die Bindung der Narkotika an biologische Strukturen – die sogenannten Rezeptoren – und damit die Wirkungsstärke der Narkotika von Elektronenverteilungen und Energien ihrer Valenzorbitale beeinflußt /53,54/. Informationen über diese Orbitale liefern zahlreiche MO – Rechnungen /53,54,84 – 87/. Auf der Basis solcher Rechnungen konnte z.B. die unterschiedliche pharmakologische Wirkung von Morphin und Codein erklärt werden /54/.

Der Zusammenhang zwischen Wirkung und elektronischer Struktur für die Alkaloide der Papaverin- bzw. Berberinuntergruppe wurde bisher nicht untersucht. Allerdings ist bekannt, daß die Wechselwirkung zwischen Berberinalkaloiden und biologisch wirksamen Makromolekülen (Rezeptoren) zu Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften der Berberine führt /88/.

Die bisherigen Arbeiten verdeutlichen, daß die Kenntnis der elektronischen Struktur der Alkaloide eine wichtige Rolle bei der Aufklärung ihrer Wirkungsweise spielt.

6.3. Bisherige Untersuchungen von elektronisch angeregten Zuständen

Die bisherigen Untersuchungen von elektronisch angeregten Zuständen der uns interessierenden Alkaloide beschäftigten sich vornehmlich mit dem S_1 Zustand. So wurden S_1 von Morphin und Codein mit Hilfe von

UV – Absorptionsspektroskopie /89,90/, Zirkulardichroismus /91/ und Fluoreszenzspektroskopie /89,92,93/ studiert. Genaue Aussagen über den S_1 Zustand von Berberin liefern ausführliche UV – Absorptions – /94 – 97/ und Fluoreszenzmessungen /88,97/. Vom S_1 Zustand des Reticulins ist bislang lediglich die Lage der langwelligen Absorptionsbande ($\lambda_{\max}$) bekannt /98/.

Obwohl Untersuchungen des T_1 Zustandes ebenso wie die des S_1 Zustandes zur Aufklärung der elektronischen Struktur beitragen, existieren bislang nur drei Arbeiten, die auf den T_1 Zustand der hier ausgewählten Alkaloide eingehen /89,92,93/. Ferner wurden diese Experimente bei der Temperatur des flüssigen Stickstoff durchgeführt und ergaben daher lediglich unstrukturierte Spektren und eine, über alle drei T_1 Nullfeldniveaus gemittelte Gesamtdesaktivierungsrate für Morphin bzw. Codein. Die vorgeschlagene Interpretation dieser Ergebnisse /89,93/ widerspricht unseren detaillierten Untersuchungen des T_1 Zustandes bei 1.4 K. Dieser Sachverhalt wird im Kapitel 6.7.2. genau erläutert. Der T_1 Zustand von Berberin und Reticulin ist in der Literatur bislang überhaupt nicht erwähnt.

Eine Erweiterung der Kenntnisse der elektronischen Eigenschaften der Alkaloide ist von den hier vorgestellten ausführlichen Untersuchung des T_1 Zustandes zu erwarten. Um genaue Aussagen über ihre T_1 Eigenschaften treffen zu können, wurden in dieser Arbeit Morphin/HCl, Codein, Reticulin/HCl und Berberinchlorid mit Hilfe der ODMR – und Emissionsspektroskopie untersucht. Da für ihre pharmakologische Wirkung die Existenz einer protonierten Aminogruppe ausschlaggebend ist /54/, wurden hier außer im Falle von Codein die Chlorid – bzw. Hydrochloridsalze dieser Alkaloide einer Untersuchung unterworfen, deren Stickstoffatom eine positive Ladung trägt. Um den Einfluß der positiven Ladung auf die T_1 Eigenschaften zu ermitteln, wurde Codein in seiner neutralen Basenform gewählt. Alle diese Moleküle weisen eine sehr komplexe Struktur auf. Deshalb läßt sich eine sinnvolle Charakterisierung und Vergleich ihres T_1 Zustandes nur unter Zuhilfenahme eines geeigneten Konzepts ("molecule in

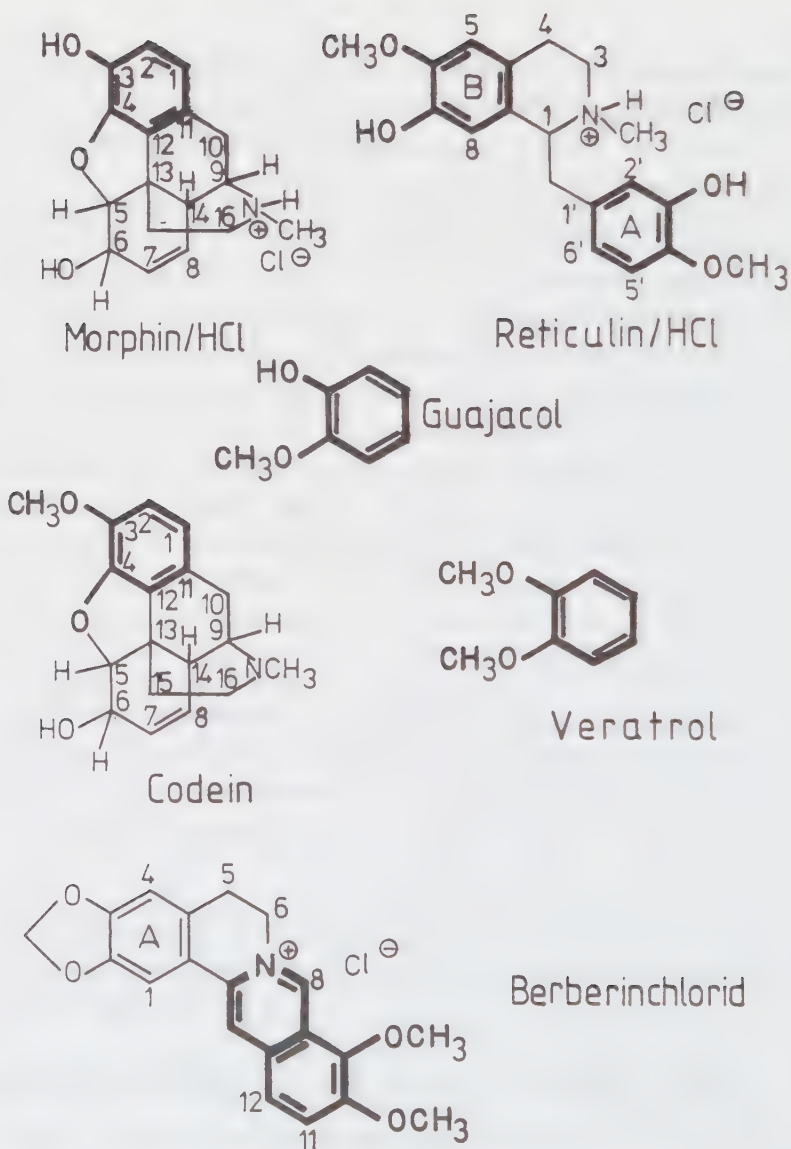


Abb. 6.1.: Struktur der Alkaloide Codein, Morphin/HCl, Reticulin/HCl, Berberinchlorid und der Vergleichsverbindungen Veratrol und Guajacol.

molecule") vornehmen, das eine vereinfachende Betrachtungsweise ihrer komplexen Struktur ermöglicht.

6.4. Das "molecule in molecule" Konzept

Das Hauptziel unserer Untersuchung besteht darin, wenn möglich den T₁ Zustand der Alkaloide, deren komplexe Struktur aus Abbildung 6.1. ersichtlich ist, durch einfache molekulare Untereinheiten zu beschreiben. Eine solche formale Fragmentierung von zahlreichen Narkotika in verschiedene Untereinheiten hat bereits bedeutend zum Verständnis ihrer unterschiedlich starken Rezeptorbindung und damit ihrer Wirksamkeit beigetragen /53,54,84 – 86/. Allen diesen Arbeiten liegt ein Rezeptormodell zugrunde, das aus der strukturellen "Komplementarität" der molekularen Untereinheiten der Narkotika zum Rezeptor abgeleitet wurde. Entsprechend zu dieser Vorstellung läßt sich die komplexe Struktur von Codein und Morphin/HCl vereinfachen, indem man die beiden Alkaloide in die drei folgenden strukturellen Fragmente unterteilt /99/:

- a) polysubstituiertes Benzol,
- b) ungesättigter Alkohol,
- c) neutrales Trialkylamin (in der freien Codeinbase) bzw. positiv geladenes Trialkylammoniumion (in Morphin/HCl).

Es wird angenommen, daß die induktive Wechselwirkung zwischen diesen Fragmenten sehr schwach ist /99/.

Unter diesem Aspekt kann man das Berberinin in ein polysubstituiertes Benzol– (durch A in Abbildung 6.1. gekennzeichnet) und Isochinoliniumfragment unterteilen /88,94,96,97/. Die schwache Wechselwirkung zwischen seinen Fragmenten ergibt sich aus folgenden experimentellen Befunden: Während eine OR–Substitution am Isochinoliniumring von Protoberberinen eine signifikante Änderung der

Absorptions- /94,97/ und Fluoreszenzspektren /88,97/ bedingt, bleibt die gleiche Substitution am Benzolfragment praktisch ohne Einfluß. Auch die beträchtlichen Bindungslänge zwischen beiden Fragmenten verweist auf eine schwache Wechselwirkung zwischen ihnen /96/.

Eine entsprechende Vereinfachung der komplexen Struktur des Reticulinions ergibt als molekulare Untereinheiten ein polysubstituiertes Benzol und einen polysubstituierten Tetrahydroisochinoliniumring. Die Plausibilität dieser Unterteilung wird durch das Auftreten von zwei unterschiedlichen ESR – Aryloxyradikalspektren bewiesen, die nach Oxidation von N – demethylierten Reticulin (Norreticulin) beobachtet und solchen Untereinheiten zugeordnet wurden /100/. Analog zu Morphin und Codein ist es sinnvoller, auch das zweite Fragment des Reticulinions (Tetrahydroisochinolinium) hinsichtlich des π – Elektronensystems als ein (kompliziert) polysubstituiertes Benzol zu betrachten. Um zwischen den resultierenden zwei polysubstituierten Benzolfragmenten des Reticulinions unterscheiden zu können, sind sie in Abbildung 6.1. als A und B gekennzeichnet.

Eine solche Fragmentierung – die einem "molecule in molecule" Konzept entspricht – hat sich in einer Reihe von spektroskopischen Untersuchungen als sehr nützlich erwiesen. So beruhte die Interpretation von Photoelektronen – /87,99/ und Emissionsspektren /89,92,93/ von Codein und Morphin auf dieser Modellvorstellung. Das Konzept wurde auch zur Erklärung der Variation der Absorptions- /94,97/ und Fluoreszenzspektren /88,97/ von verschiedenen substituierten Protoberberinen herangezogen.

Für die Beschreibung des S_1 bzw. T_1 Zustandes der Alkaloide genügt es, lediglich das chromophore Fragment zu betrachten, welches ihre photophysikalischen Eigenschaften bestimmt. Den dominierenden Chromophor in den Alkaloiden Codein und Morphin/HCl repräsentiert eine polysubstituierte Benzoleinheit. Das bestätigen experimentelle und theoretische Untersuchungen /87,99/. Diese Arbeiten zeigen, daß die

höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO's) vornehmlich benzolischen Charakter aufweisen und innerhalb des aromatischen Benzolfragments lokalisiert sind. Detailliertere Aussagen liefern PCIO und INDO Rechnungen /85/. Ihnen zufolge entspricht sowohl für neutrale wie auch protonierte morphinartige Narkotika das HOMO einem lokalisierten π -Orbital, das sich über den Benzolring, den Phenol- und Furansauerstoff erstreckt. In Übereinstimmung dazu erzeugt die Anregung von Elektronen im langwelligen Bereich der UV Spektren (287 nm) von Codein und Morphin/HCl einen S_1 Zustand, der $\pi\pi^*$ Charakter aufweist und auf der polysubstituierten Benzoluntereinheit lokalisiert ist /89/.

Obwohl keine entsprechenden Untersuchungen für das Reticulin (Hydrochlorid) existieren, ist zu erwarten, daß auch hier die elektronische Anregung und damit der S_1 und T_1 Zustand auf einer der etwas unterschiedlichen polysubstituierten Benzoluntereinheiten A oder B lokalisiert ist.

Im Falle von Berberin kann im Prinzip die elektronische Anregung entweder auf der polysubstituierten Benzol- oder Isochinoliniumeinheit lokalisiert sein. Erwartungsgemäß entspricht jedoch sowohl die ($S_0 \rightarrow S_1$)-Anregung wie auch die Fluoreszenz von Berberin einem elektronischen Übergang innerhalb der Isochinoliniumuntereinheit /88,94,96,97/. Der S_1 Zustand von Berberin wurde daher einem ${}^1L_a \pi\pi^*$ Zustand /96/ zugeordnet (analog zu Naphthalin nach der Platt'schen Nomenklatur /101/).

Entsprechend zum S_1 Zustand sollte es möglich sein, auch den T_1 Zustand der Alkaloide durch molekulare Fragmente zu beschreiben. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wurden die chromophoren Untereinheiten als solche in unsere Untersuchung mit einbezogen. In Abbildung 6.1. sind die benzolischen (chromophoren) Fragmente der Alkaloide Codein, Morphin/HCl und Reticulin/HCl mit Fettdruck hervorgehoben. Das im Furanring integrierte Sauerstoffatom des Codeins bzw. Morphins/HCl kann als Alkoxy substituent (Position 4) des aromatischen Ringes betrachtet werden. Wird nun die

Alkylsubstitution der Positionen 11 und 12 in Codein, Morphin/HCl, und ebenso die in Position 1' des Benzolfragments A bzw. die in meta- und para-Positionen (bezüglich der OCH_3 -Gruppe) des Benzolfragments B im Reticulinion vernachlässigt, so entsprechen die benzolischen Fragmente von Morphin/HCl bzw. Reticulin/HCl dem Molekül 2-Methoxyphenol und von Codein dem Molekül 1,2-Dimethoxybenzol. Daher ist es plausibel Codein, Morphin/HCl und Reticulin/HCl hinsichtlich ihrer T_1 Eigenschaften mit den disubstituierten Benzolderivaten Veratrol (1,2-Dimethoxybenzol) und Guajacol (2-Methoxyphenol) zu vergleichen. Tatsächlich wurde gezeigt, daß die Molekülorbitale (MO's) von Codein und Morphin qualitativ mit den analogen MO's dieser disubstituierten Benzolderivate korreliert werden können /87,99/. Deshalb wurde in unserem Arbeitskreis parallel zu der vorliegenden Untersuchung der T_1 Eigenschaften der Alkaloide, eine entsprechende Untersuchung an den gut zugänglichen Molekülen Veratrol und Guajacol durchgeführt /56/, die einen Vergleich mit den Alkaloiden ermöglicht.

Das chromophore Fragment des Berberinions (ebenfalls mit Fettdruck in Abbildung 6.1. hervorgehoben) unterscheidet sich stark von dem der anderen drei Alkaloide. Es wird durch ein 7,8-Dimethoxyisocholinolinium repräsentiert. Der Unterschied besteht vor allem im Konjugationsgrad. In Morphin/HCl, Codein und Reticulin/HCl existiert keine Konjugation zwischen dem Piperidin- und Benzolring. Damit ist auch keine Delokalisierung der positiven Ladung des Stickstoffatoms in Morphin/HCl und Reticulin/HCl über konjugative Effekte möglich. Im Gegensatz dazu sind im Berberinion die entsprechenden Bindungen dehydrogeniert und die positive Ladung des Stickstoffatoms über das ganze polysubstituierte Isocholinoliniumfragment delokalisiert /97/. Obwohl dieses Fragment keine gängige Substanz darstellt und deshalb hier nicht als solches untersucht wurde, bietet der Vergleich der T_1 Eigenschaften des Berberinions und der drei anderen Alkaloide die Möglichkeit, den Einfluß der Variation des chromophoren Fragments auf den T_1 Zustand der Alkaloide zu ermitteln.

6.5. Konformation von methoxy- bzw. hydroxysubstituierten Benzolderivaten

Sowohl die untersuchten Alkaloidmoleküle als auch Veratrol und Guajacol besitzen OR-Substituenten ($R = \text{CH}_3, \text{H}$) am Benzolring. Durch eine Drehung der OR-Substituenten um die Ring-C-O-Bindung verändert sich die Überlappung zwischen den p_π -Orbitalen des aromatischen Ringes und dem p_π -Orbital der Sauerstoffatome. Abbildung 6.2. verdeutlicht die unterschiedliche Überlappung für eine planare (alle "Schweratome" C und O in einer Ebene) und eine orthogonale (90° -Drehung der OCH_3 -Gruppe um die Ring-C-O-Bindung) Orientierung der OCH_3 -Gruppe in Anisol. Somit hängen die elektronischen Eigenschaften der untersuchten Moleküle von der Orientierung der OR-Substituenten ab [102]. Entsprechendes ist für die T_1 Eigenschaften zu erwarten. Deshalb erfordert der angestrebte Vergleich der Alkaloide mit ihren molekularen Fragmenten zunächst eine kurze Beschreibung der bevorzugten Geometrie dieser Moleküle.

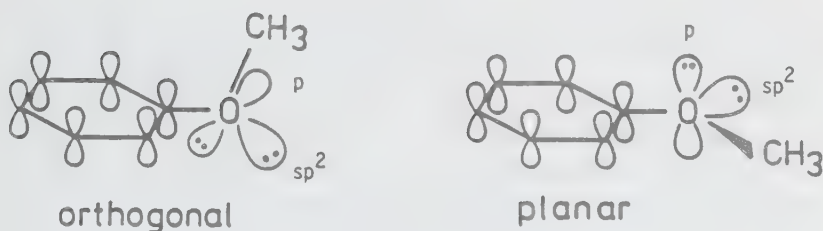


Abb. 6.2.: Orthogonale und planare Konformation des Anisols.

Domelsmith et al. /102/ haben sich intensiv mit den verschiedenen räumlichen Anordnungen von OR-Substituenten bezüglich der aromatischen Ebene und zueinander in ortho-disubstituierten Benzolen beschäftigt. Ihrer Diskussion zufolge existieren für Veratrol und Guajacol jeweils drei, ähnlich stabile Konformere. Sie entsprechen entweder einer planaren cis,trans bzw. trans,trans Anordnung beider OR-Gruppen oder einer orthogonalen und planaren trans Anordnung der beiden OR-Gruppen, wobei sich die Bezeichnung cis bzw. trans auf die Orientierung der zwei OR-Gruppen zueinander bezieht. Die Existenz der drei Konformere in unseren Proben sollte aufgrund ihrer unterschiedlichen T_1 Eigenschaften nachweisbar sein. Tatsächlich ermöglichte die Variation der experimentellen Bedingungen (z.B. Änderung der Abkühlgeschwindigkeit bzw. Tempern der Probe, Änderung der Anregungswellenlänge, usw.) die spektroskopische Unterscheidung zwischen dem T_1 Zustand dieser Konformere /56/. Während die beiden planaren Konformere von Veratrol und Guajacol recht ähnliche Phosphoreszenzspektren aufweisen (vergleiche Kapitel 6.6.3.), ist das Spektrum des orthogonalen Konformers um ca. 50 nm hypsochrom verschoben /56/.

Im Gegensatz zu Veratrol und Guajacol existieren für Codein und Morphin genaue Röntgenstrukturanalysen /103 – 106/. Diese Untersuchungen zeigen, daß die zwei Alkaloide aus zwei nahezu planaren Teilen bestehen und damit ein T-geformtes Molekül bilden. Eines der planaren Teile enthält den Benzolring, den Furansauerstoff mit seinem Substituenten und die OR-Gruppe. Auch eine PCILO Berechnung der Rotationsenergie der "frei" drehbaren OR-Gruppe in Position 3 /54/, ergab für Morphin und Codein jeweils zwei, ähnlich stabile Konformere, die bezüglich der Orientierung der OR-Gruppen des Benzolfragments den planaren cis, trans bzw. trans, trans Konformeren des Veratrols und Guajacols näherungsweise entsprechen. Deshalb ist zu erwarten, daß unsere Proben ausschließlich Codein- und Morphinmoleküle enthalten, deren substituierte Benzolfragmente eine planare Geometrie aufweisen. Tatsächlich konnte für Morphin/HCl und

Codein keine kurzwellige – dem orthogonalen Konformeren entsprechende – Phosphoreszenz beobachtet werden (vergleiche Kapitel 6.6.3.). Auch die Phosphoreszenzspektren von Reticulin/HCl und Berberinchlorid enthielten keinen Hinweis auf die Existenz orthogonaler Konformere (bezüglich der Orientierung der OR – Gruppen). Deshalb werden die, für einen Vergleich mit den Alkaloiden unwichtigen orthogonalen Konformere des Veratrols und Guajacols in der weiteren Darstellung außer Acht gelassen, und in dieser Arbeit lediglich die Ergebnisse für ihre planaren Konformere vorgestellt.

6.6. Experimentelle Ergebnisse

Um eine möglichst breite Vergleichsbasis zu gewährleisten, wurden sowohl die disubstituierten Benzole als auch die Alkaloide in mehreren Lösungsmitteln untersucht. Da naturgemäß die Salze der Alkaloide nur in polaren Lösungsmitteln genügend löslich sind, wurden hier Chloroform (CHCl_3) bzw. Methylenchlorid (CH_2Cl_2) und Tetrahydrofuran (THF) eingesetzt. Messungen an den neutralen Molekülen Veratrol, Guajacol und Codein wurden außer in CHCl_3 bzw. CH_2Cl_2 und THF zum Vergleich in nicht polaren n – Alkanen (n – Hexan bzw. n – Oktan) durchgeführt. Das sonst für spektroskopische Untersuchungen von Codein und Morphin häufig verwendete Lösungsmittel Ethanol erwies sich für unsere Methode als ungeeignet (vergleiche weiter unten).

Bei allen Proben nahm im Verlauf der Experimente die Phosphoreszenzintensität ab. Dieser Effekt beruhte aber nicht auf einer irreversiblen Veränderung der Substanzen, da nach Auftauen und erneuter Abkühlung der Proben die Phosphoreszenzintensität bei identischen Meßbedingungen den ursprünglichen Wert wieder erreichte. Um trotz der Intensitätsabnahme das für die Detektion der (cw –) MIDP – Signale notwendige Signal/Rauschverhältnis zu erreichen, mußte im Falle der Alkaloidproben während der (cw –) MIDP – Experimente die gesamte, spektral nicht zerlegte Phosphoreszenzintensität beobachtet werden. Eine

analoge "reversible" Intensitätsabnahme der Triplet–Triplet Absorption bei verschiedenen aromatischen Molekülen bemerkten Craig et al. /107/. Auch ihnen ist es nicht gelungen, diese Erscheinung aufzuklären. Vermutlich beruht sie auf photoinduzierten Umlagerungen der Moleküle, die das Phosphoreszenzverhalten beeinflussen.

Die Ergebnisse des folgenden Kapitels zeigen, daß es für Veratrol und Guajacol möglich ist, zwischen ihren beiden planaren Konformeren (siehe Kapitel 6.5.) spektroskopisch zu unterscheiden. Eine analoge Unterscheidung zwischen den Konformeren der Alkaloidmoleküle wird durch die große inhomogene Verbreiterung ihrer Phosphoreszenzbanden (Kapitel 6.6.3.) verhindert. Somit ist der Unterschied zwischen den T_1 Eigenschaften der zwei planaren Konformere von Veratrol bzw. Guajacol für den Vergleich der Alkaloide mit ihren molekularen Fragmenten ohne Bedeutung und wird an anderer Stelle /56/ eingehend diskutiert.

Vom optisch aktiven Reticulinion wurde sowohl das (R)– als auch (S)–Enantiomer untersucht. Diese beiden Enantiomere unterscheiden sich lediglich in der relativen Orientierung der Substituenten am asymmetrischen C_1 –Atom. Die "through space" Wechselwirkung zwischen dem Tetrahydroisochinolinium– und Benzolfragment A des Reticulinions ist erwartungsgemäß vernachlässigbar, so daß die beiden (R)– und (S)–Enantiomere trotz unterschiedlicher räumlichen Anordnung dieser Fragmente identische S_1 und T_1 Eigenschaften zeigten.

Für die folgenden Proben konnte trotz vorhandener Phosphoreszenz die Nullfeldaufspaltung des T_1 Zustandes nicht bestimmt werden: Guajacol in $CHCl_3$ und Codein bzw. Morphin/HCl in Ethanol. Deshalb wird auf eine Darstellung ihrer Phosphoreszenzspektren verzichtet. Während bei der Guajacolprobe zumindest einer der drei Nullfeldübergänge (wahrscheinlich D – /E/) detektiert werden konnte, blieben bei den Alkaloid/Ethanolproben alle Versuche ein MIDP–Signal zu beobachten erfolglos. Offensichtlich führen intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den

Alkaloid- und Ethanolmolekülen zu einer starken Kopplung der Alkaloide an das Ethanolgitter. Diese Kopplung bedingt eine starke Erhöhung der SLR und im Extremfall eine Gleichbesetzung der T_1 Nullfeldniveaus, die eine Detektion von MIDP-Übergängen unmöglich macht (siehe Kapitel 3.). Im Falle der Guajacol/ CHCl_3 -Probe konnte die Ursache für das "Fehlen" des sonst gut detektierbaren Übergangs $D + /E/$ nicht geklärt werden.

6.6.1. Absorptionsspektren

Alle UV-Absorptionsspektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Eine Zusammenstellung der Spektren aller hier untersuchten Verbindungen enthält der Spektrenanhang (Kapitel 9.). Die Spektren von Veratrol, Guajacol und der drei Alkaloide Codein, Morphin/HCl und Berberinchlorid stimmten mit den Literaturangaben überein /89,90,94 – 96,98,108 – 111/. Bei

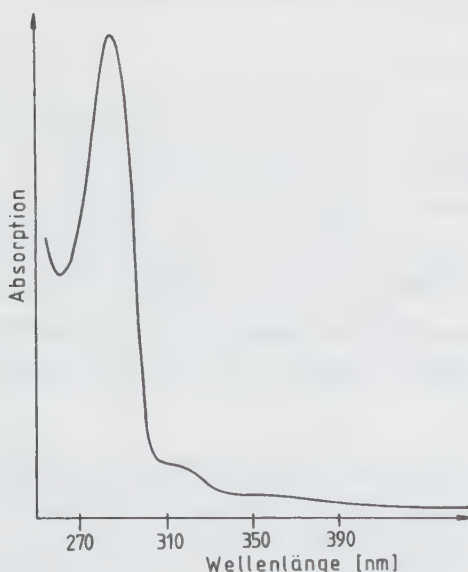


Abb. 6.3.: UV-Absorptionsspektrum von Reticulin/HCl in THF.

Reticulin/HCl traten im langwelligen Bereich der Spektren in CHCl_3 und THF neben der bereits beobachteten /98/ intensiven Bande bei 285 nm zwei zusätzliche schwache Banden bei 320 nm und 360 nm auf. Sie wurden bisher in der Literatur nicht erwähnt. Diese zwei Banden im langwelligen Bereich des Absorptionsspektrums, das in Abbildung 6.3. für die THF – Probe dargestellt ist, sind für die bekannte schwachgelbe Farbe der Reticulinsalze verantwortlich.

Mit Ausnahme von Veratrol und Guajacol konnte bei Variation des Lösungsmittels keine signifikante Änderung des langwelligen Bereichs der Absorptionsspektren festgestellt werden. Bei diesen zwei Molekülen weist die langwellige Absorptionsbande (bei ungefähr 280 nm) in n-Hexan eine Schwingungsfeinstruktur auf, die infolge von Wechselwirkung der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel in CHCl_3 bzw. THF verschwindet /108,109/. Ansonsten aber bleibt die Lage dieser Bande unverändert.

6.6.2. Fluoreszenzspektren

Das Intensitätsmaximum der Fluoreszenz für die Moleküle Veratrol, Guajacol, Codein und Morphin/HCl liegt ungefähr zwischen 300 nm und 335 nm /89,93/. Die spektrale Überlappung ihrer Fluoreszenz und unserer Anregungswellenlänge ($\lambda_A = 295 \text{ nm} - 313 \text{ nm}$) machte eine Aufnahme ihrer Fluoreszenzspektren aus apparativen Gründen unmöglich.

Im Falle von Berberinchlorid und Reticulin/HCl war hingegen eine Aufnahme von Fluoreszenzspektren möglich. Sie sind im Anhang (Kapitel 9.) zusammengestellt.

Berberin weist in CHCl_3 und THF eine breite Fluoreszenzbande mit einem Intensitätsmaximum zwischen 490 nm und 520 nm auf. Dieser Bereich stimmt zwar mit dem gemessenen Wert von Korte et al. /111/ gut überein, unterscheidet sich jedoch deutlich von dem gemessenen Wert des Intensitätsmaximums in Ethanol (548 nm) /88,97/. Dieser Unterschied beruht

offensichtlich auf einer Wechselwirkung zwischen den Ethanol- und Berberinmolekülen, da auch der λ_{max} -Wert im Absorptionsspektrum des Berberinins bei einer Erhöhung des Ethanolgehalts der Lösung bathochrom verschoben wird /95/.

Die Fluoreszenzspektren des Reticulinions in CHCl_3 und THF zeigen eine breite Bande, deren Intensitätsmaximum zwischen 445 nm und 465 nm liegt.

6.6.3. Phosphoreszenzspektren

Alle folgenden Phosphoreszenzspektren von Veratrol, Guajacol, Codein, Morphin/HCl, Reticulin/HCl und Berberinchlorid werden außer im Falle von Berberinchlorid ausschließlich von benzolischen Schwingungen dominiert. Die Nummerierung dieser benzolischen Schwingungen /112/ $\nu_8 = 1584 \text{ cm}^{-1} (e_{2g})$, $\nu_9 = 1178 \text{ cm}^{-1} (e_{2g})$ und $\nu_6 = 604 \text{ cm}^{-1} (e_{2g})$ in Tabellen 6.1. – 6.11. erfolgt nach der von Wilson eingeführten Konvention /113/.

Aus IR-Untersuchungen /114–116/ geht hervor, daß die im Benzol zweifach entartete ν_8 -Schwingung (Symmetrie e_{2g}) im Falle von Veratrol und Guajacol – aufgrund ihrer niedrigeren Symmetrie gegenüber Benzol – aufgespalten ist. Das gleiche gilt für die ν_8 -, ν_9 - und ν_6 -Schwingungen des benzolischen Fragments der Alkaloidmoleküle. Allerdings beträgt diese Aufspaltung weniger als 100 cm^{-1} /114–116/ und kann infolge der relativ großen inhomogenen Linienbreite der Schwingungsbanden (ca. 400 cm^{-1} für die disubstituierten Benzolderivate bzw. ca. 800 cm^{-1} für die Alkaloide) in keinem unserer Phosphoreszenzspektren aufgelöst werden.

Veratrol

Abbildung 6.4. zeigt die Phosphoreszenzspektren von Veratrol in n-Hexan und THF. Die entsprechenden Schwingungsanalysen in Tabellen 6.1. und 6.2. zeigen die ausschließliche Dominanz der benzolischen ν_8 -Schwingung.

Aus den Spektren in Abbildung 6.4. ist ersichtlich, daß alle

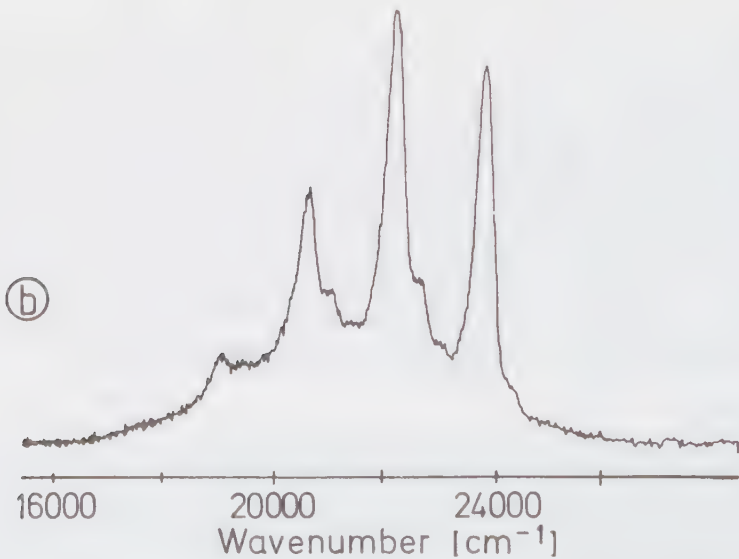
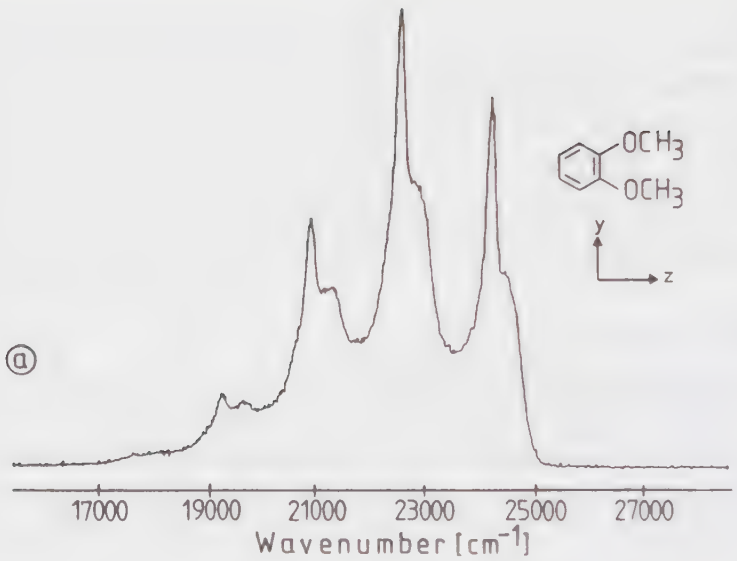


Abb. 6.4.: Phosphoreszenzspektren von Veratrol bei $T = 1.4 \text{ K}$ in:
a) n-Hexan, b) THF.

Tab. 6.1.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von Veratrol in n-Hexan.

Inten- sität	λ_E [nm]	Form	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_2$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
m	408.4	Y	24489			0-0
vs	413.9	X	24163			0-0
s	437.9	Y	22837	1652		ν_8
vs	444.9	X	22476		1687	ν_8'
m	470.6	Y	21249	3240		$2\nu_8$
m	480.1	X	20828		3335	$2\nu_8'$
w	508.5	Y	19667	4822		$3\nu_8$
w	520.9	X	19198		4965	$3\nu_8'$
vw	569.9	X	17577		6586	$4\nu_8'$

Tab. 6.2.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von Veratrol in THF.

Inten- sität	λ_E [nm]	Form	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_2$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
s	409.2	Y	24437			0-0
vs	417.3	X	23965			0-0
vs	439.5	Y	22753	1684		ν_8
vs	448.5	X	22295		1670	ν_8'
m	472.9	Y	21142	3295		$2\nu_8$
s	483.8	X	20667		3298	$2\nu_8'$
w	510.8	Y	19576	4861		$3\nu_8$
w	524.9	X	19051		4914	$3\nu_8'$

Phosphoreszenzbanden im Abstand von ca. 400 cm^{-1} von ihrem jeweiligen Maximum eine Schulter besitzen. Unseren ausführlichen Untersuchungen zufolge /56/ resultiert diese Aufspaltung aus der unterschiedlichen ($T_1 - S_0$)-Übergangsenergie der zwei im Kapitel 6.5. eingeführten planaren cis,trans und trans,trans Konformeren des Veratrols. Allerdings konnte keine bestimmte Zuordnung eines der zwei Sätze von Phosphoreszenzbanden zu einem der Konformere vorgenommen werden. Deshalb sind die beiden Sätze in Tabellen 6.1 und 6.2. willkürlich mit X bzw. Y gekennzeichnet.

Das Phosphoreszenzspektrum von Veratrol in CHCl_3 ist in Abbildung 6.5. dargestellt. Die Schwingungsanalyse ist in Tabelle 6.3. aufgeführt. Auch dieses Spektrum ist von der benzolischen ν_g -Schwingung dominiert. Die relativ wenig aufgelöste Struktur des Phosphoreszenzspektrums verweist auf eine ungeordnete Einlagerung der Veratrolmoleküle in Chloroform im Vergleich zur n-Hexan- oder THF-Matrix.

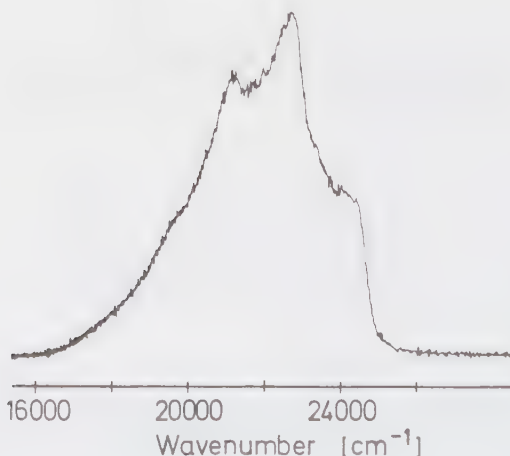


Abb. 6.5.: Phosphoreszenzspektrum von Veratrol in CHCl_3 bei $T = 1.4\text{ K}$.

Tab. 6.3.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von Veratrol in CHCl_3 .

Intensität	λ_E [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
w	409.0	24445		0-0
s	437.9	22838	1607	ν_8
m	469.4	21303	3142	$2\nu_8$
vw	506.1	19761	4684	$3\nu_8$

Guajacol

Abbildung 6.6. stellt die Phosphoreszenzspektren von Guajacol in n-Hexan und THF dar. Aus den Schwingungsanalysen in Tabellen 6.4. und 6.5. geht die Dominanz der benzolischen ν_8 -Schwingung hervor. Die Spektren unterscheiden sich nur in einer kleinen Verschiebung und etwas schlechteren Auflösung der Banden in THF im Vergleich zu n-Hexan.

Auch bei Guajacol konnten in der THF-Matrix zwei verschiedene planare Konformere spektroskopisch unterschieden werden. Abbildung 6.6.b enthält allerdings nur die Phosphoreszenz eines der Konformeren. Die Phosphoreszenz des anderen planaren Konformeres ($\lambda_{0-0} = 414 \text{ nm}$) konnte erst nach Variation der Anregungswellenlänge beobachtet werden /56/.

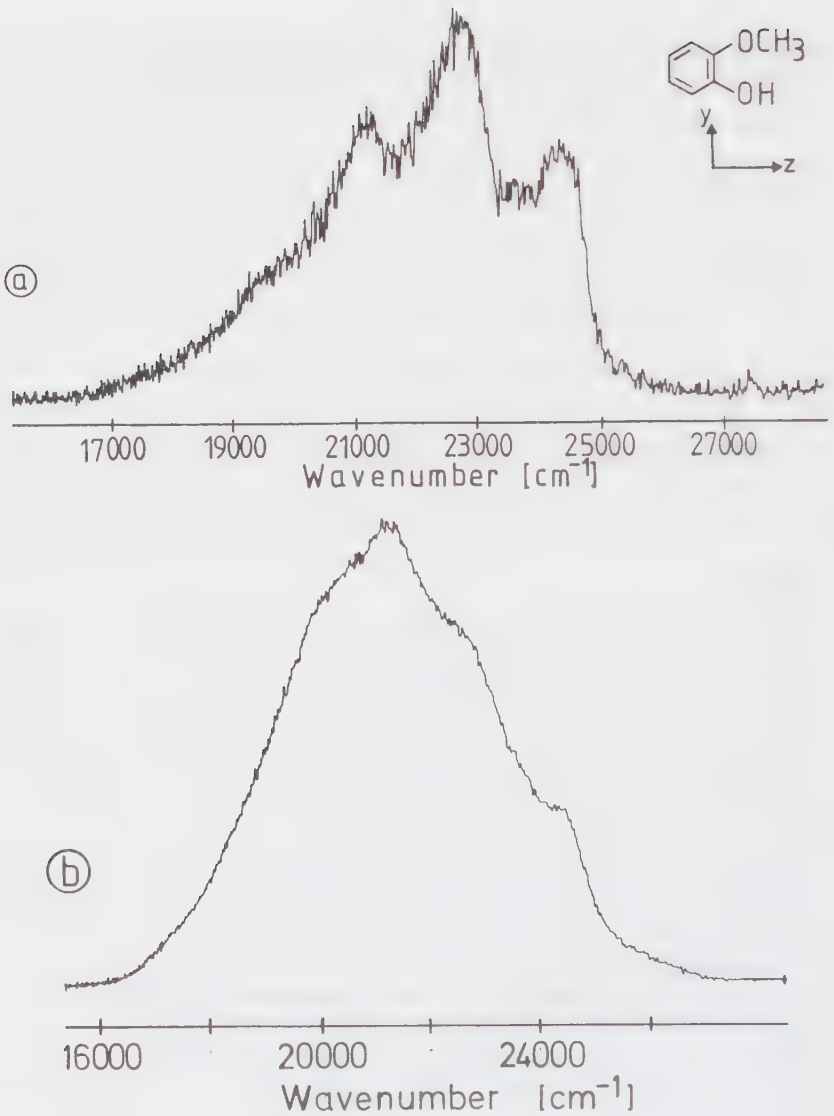


Abb. 6.6.: Phosphoreszenzspektren von Guajacol bei $T = 1.4$ K in:
 a) *n*-Hexan, b) THF.

Tab. 6.4.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von Guajacol in *n*-Hexan.

Intensität	λ_E [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
m	410.7	24348		0-0
s	439.1	22774	1574	ν_8
s	471.5	21208	3140	$2\nu_8$
w	508.6	19663	4685	$3\nu_8$

Tab. 6.5.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von Guajacol in THF.

Intensität	λ_E [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
w	406.7	24586		0-0
m	434.8	22998	1588	ν_8
s	466.6	21431	3155	$2\nu_8$
s	502.3	19908	4678	$3\nu_8$

Codein

Abbildungen 6.7.a,b und 6.8.a zeigen die Phosphoreszenzspektren von Codein in n-Oktan, n-Hexan und THF. Die Schwingungsanalysen dieser Spektren sind in Tabellen 6.6. bis 6.8. zusammengestellt. Auch hier werden die Spektren durch die benzolische Schwingung ν_8 (in n-Oktan und THF) bzw. durch die benzolischen Schwingungen ν_8 und ν_9 (in n-Hexan) dominiert.

Für das Phosphoreszenzspektrum von Codein in CH_2Cl_2 in Abbildung 6.8.b ist keine Bestimmung der Lage der 0-0 Bande und damit keine Schwingungsanalyse möglich, da die starke inhomogene Verbreiterung der Banden zu einer "Verschmierung" beinahe jeglicher Schwingungsstruktur führt. Das Spektrum liefert uns lediglich die Information, daß der Bereich der Codeinphosphoreszenz in CH_2Cl_2 im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln im wesentlichen unverändert ist.

Die Variation von experimentellen Bedingungen (z.B. Variation der Abkühlgeschwindigkeit der Probe, Variation der Anregungswellenlänge, usw.) bewirkte eine kleine Änderung der Lage (ca. 10 nm) und inhomogenen Linienbreite der Phosphoreszenzbanden bei allen Alkaloidproben. Allerdings wurde bei keiner der Alkaloidproben eine, dem orthogonalen Konformer von Veratrol bzw. Guajacol entsprechende, stark hypsochrom verschobene Phosphoreszenz beobachtet. Die kleinen Änderungen der Phosphoreszenzspektren beruhen offensichtlich auf der Existenz von verschiedenen (in ihren T_1 Eigenschaften) "planaren" Konformeren der Alkaloide (vergleiche Kapitel 6.5.). Je nach den experimentellen Bedingungen wird bevorzugt eines dieser beiden Konformere eingefroren bzw. angeregt. Die große inhomogene Verbreiterung der Phosphoreszenzbanden erlaubt jedoch im Gegensatz zu Veratrol und Guajacol keine eindeutige spektroskopische Unterscheidung zwischen den beiden "planaren" Konformeren.

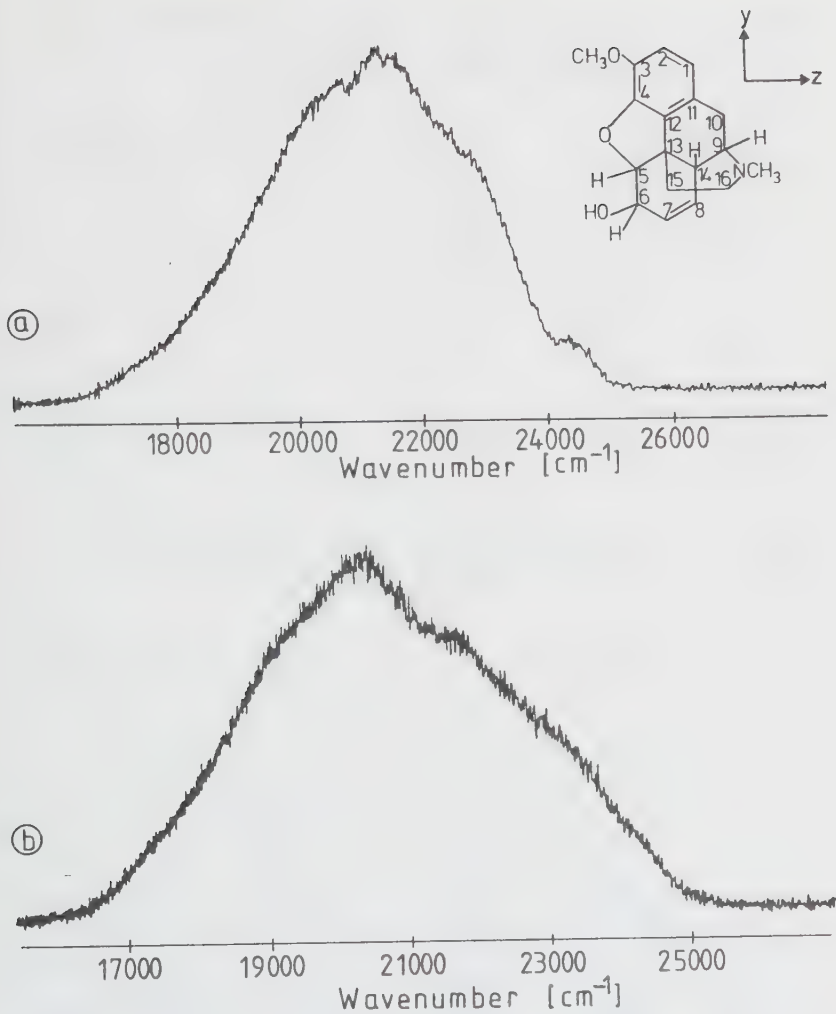


Abb. 6.7.: Phosphoreszenzspektren von Codein bei $T = 1.4 \text{ K}$ in:
a) *n*-Oktan, b) *n*-Hexan.

Tab. 6.6.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von Codein in *n*-Oktan.

Intensität	λ_E [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
vw	409.4	24427		0-0
m	435.8	22947	1480	ν_8
vs	465.5	21480	2947	$2\nu_8$
s	493.8	20252	4179	$3\nu_8$

Tab. 6.7.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von Codein in *n*-Hexan.

Intensität	λ_E [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
w	410.2	24378		0-0
m	429.4	23283	1095	ν_9
m	436.8	22895	1483	ν_8
m	447.0	22371	2006	$2\nu_9$
s	459.8	21749	2629	$\nu_8+\nu_9$
s	469.8	21284	3094	$2\nu_8$
vs	480.8	20837	3541	$\nu_8+2\nu_9$
vs	492.2	20318	4061	$2\nu_8+\nu_9$
vs	506.1	19759	4619	$3\nu_8$
s	531.3	18822	5556	$3\nu_8+\nu_9$

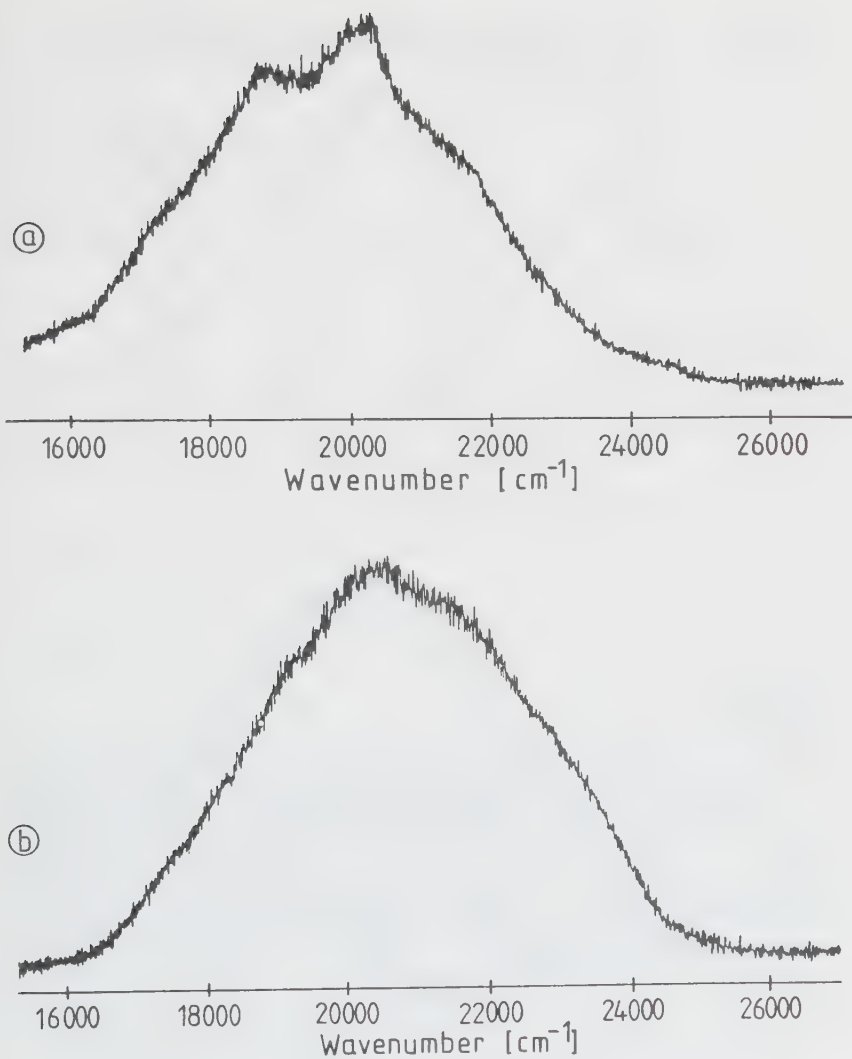


Abb. 6.8.: Phosphoreszenzspektren von Codein bei $T = 1.4$ K in:
a) THF, b) CH_2Cl_2 .

Tab. 6.8.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von Codein in THF.

Intensität	λ_E [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
vw	407.4	24546		0-0
w	432.1	23144	1402	ν_8
m	459.1	21781	2765	$2\nu_8$
vs	493.7	20254	4292	$3\nu_8$
s	531.5	18813	5732	$4\nu_8$
m	576.3	17352	7194	$5\nu_8$
vw	624.9	16002	8544	$6\nu_8$

Morphin/HCl

Abbildung 6.9. zeigt die Phosphoreszenzspektren von Morphin/HCl in THF und CH₂Cl₂. Die Schwingungsanalyse des Spektrums in THF in Tabelle 6.9. basiert auf den benzolischen Schwingungen ν_8 und ν_6 . Wie bei Codein in CH₂Cl₂ ist auch im Spektrum von Morphin/HCl in CH₂Cl₂ die Schwingungsstruktur nicht aufgelöst. Damit ist eine Bestimmung der Lage der 0-0 Bande nicht möglich.

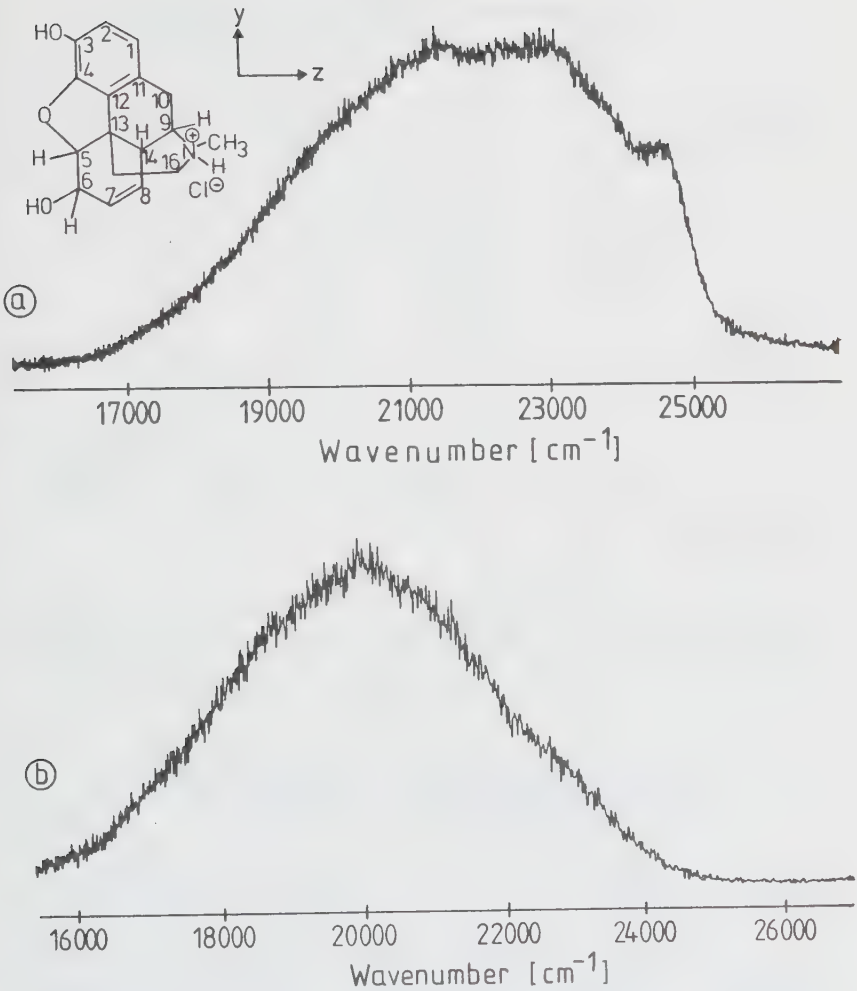


Abb. 6.9.: Phosphoreszenzspektren von Morphin/HCl bei $T = 1.4$ K in:
a) THF, b) CH₂Cl₂.

Tab. 6.9.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von Morphin/HCl in THF.

Intensität	λ_E [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
m	407.1	24566		0-0
s	416.7	23996	566	ν_6
vs	433.8	23052	1510	ν_8
vs	449.9	22477	2085	$\nu_6 + \nu_8$
vs	465.0	21505	3057	$2\nu_8$
s	479.0	20878	3684	$\nu_6 + 2\nu_8$

Reticulin/HCl

Die Phosphoreszenzspektren von Reticulin/HCl in CHCl_3 und THF sind in Abbildung 6.10. dargestellt. Wieder beinhalten die Schwingungsanalysen in Tabellen 6.10. und 6.11. nur die benzolische ν_8 - Schwingung.

Tab. 6.10.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von Reticulin/HCl in THF.

Intensität	λ_E [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
m	452.9	22078		0-0
vs	486.6	20552	1526	ν_8
s	522.6	19135	2942	$2\nu_8$
w	573.3	17443	4635	$3\nu_8$

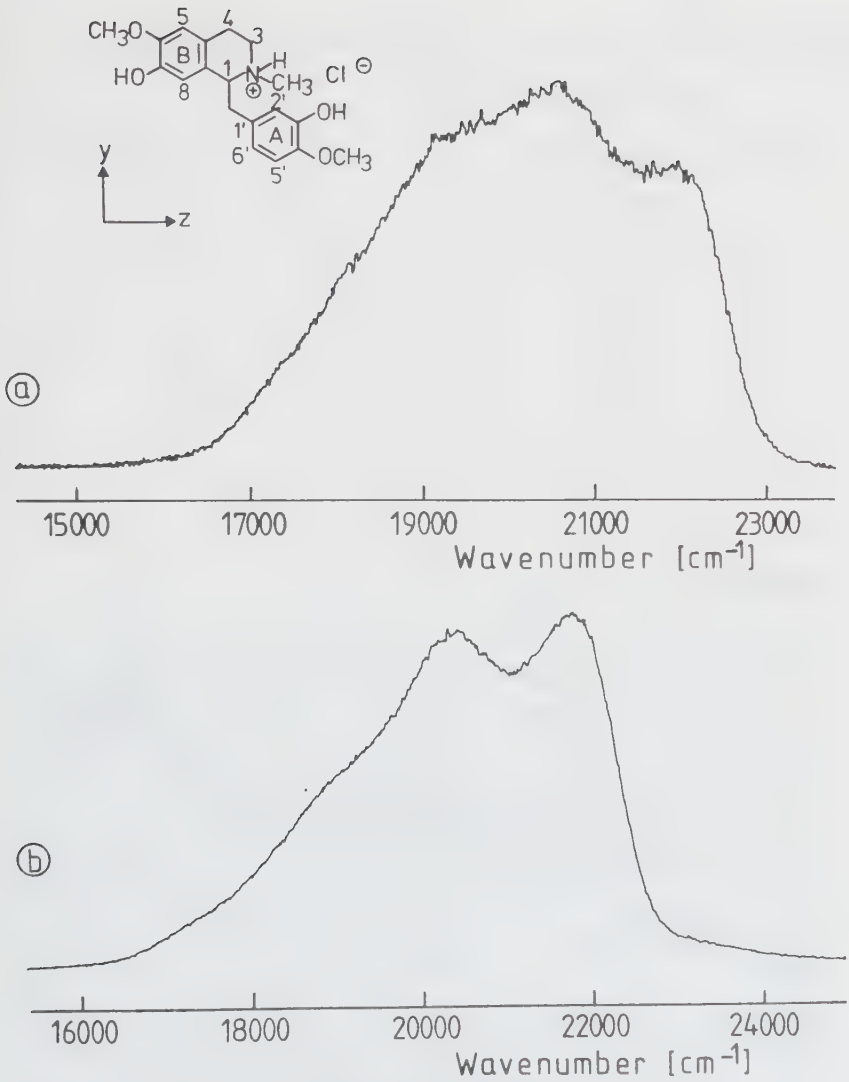


Abb. 6.10.: Phosphoreszenzspektren von Reticulin/HCl
bei $T = 1.4 \text{ K}$ in: a) THF, b) CHCl_3 .

Tab. 6.11.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von Reticulin/HCl in CHCl_3 .

Intensität	λ_E [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
vs	457.2	21872		0-0
vs	489.0	20450	1422	ν_8
m	525.4	19033	2839	$2\nu_8$
w	571.2	17506	4366	$3\nu_8$

Berberinchlorid

Im Falle der Berberinchlorid/ CHCl_3 -Probe wurde für die Aufnahme von Phosphoreszenzspektren neben einer 200 W Quecksilberhochdrucklampe zum Vergleich ein gepulster Laser ($\lambda_A = 740/2$ nm) als Lichtquelle verwendet. Die so erhaltenen Spektren zeigt Abbildung 6.11. (Darstellung der Spektren ist spiegelverkehrt). Beide Spektren weisen zwei breite Banden auf. Die Lage der intensiven 0-0 Bande beträgt 593 nm bzw. 597 nm und die der schwachen Schwingungsbande 646 nm bzw. 650 nm in Abbildungen 6.11.a bzw. 6.11.b. Die Differenz zwischen den beiden Banden entspricht jeweils einer Schwingung von 1384 cm^{-1} bzw. 1366 cm^{-1} . Aus dem Vergleich der zwei Spektren in Abbildung 6.11. folgt, daß die Verwendung eines Lasers als Lichtquelle zu keiner Linienverschmälerung der Phosphoreszenzbanden führt. Das Fehlen einer Linienverschmälerung in der ($T_1 \rightarrow S_0$)-Emission bei schmalbandiger Anregung im ($S_0 \rightarrow S_1$)-System stimmt mit dem sogenannten "linear solvent shift" Modell /117-119/ überein.

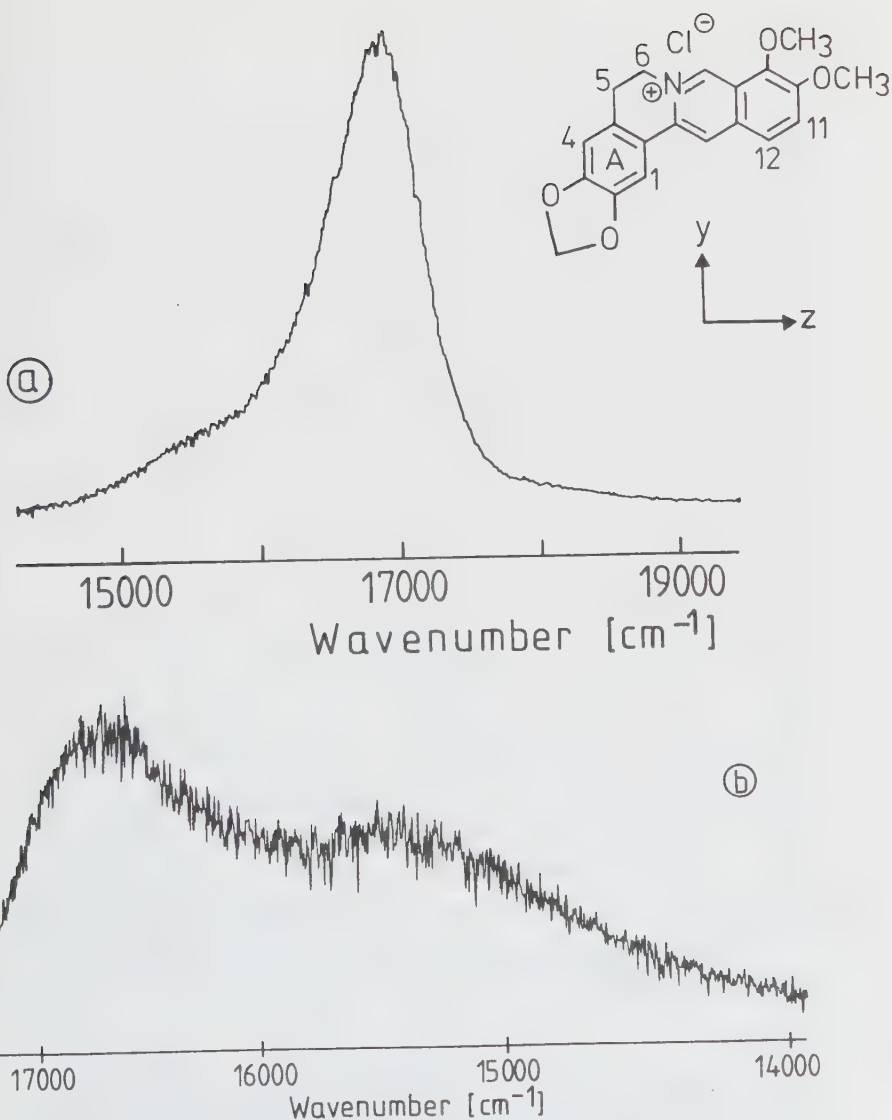


Abb. 6.11.: Phosphoreszenzspektren von Berberinchlorid in CHCl_3 bei $T = 1.4 \text{ K}$ und Anregung mit:
a) Hg-Hochdrucklampe, b) Laser.

6.6.4. Nullfeldaufspaltung

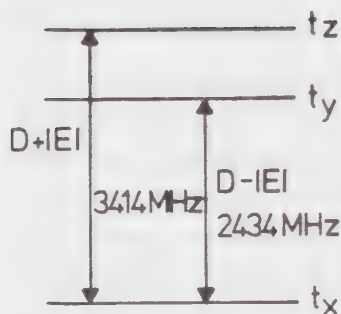
Bei den hier untersuchten Benzolderivaten und Alkaloidmolekülen wird davon ausgegangen, daß das magnetische Achsensystem mit dem molekularen übereinstimmt. Während für Veratrol und Guajacol in Abbildungen 6.4.a und 6.6.a das molekulare und somit das magnetische Achsensystem eindeutig durch die Molekülgestalt festgelegt ist, mußte für die komplexen Alkaloide erst eine sinnvolle Festlegung vorgenommen werden. Da die Eigenschaften des T_1 Zustandes der Alkaloide durch ihre chromophoren (aromatischen) Fragmente bestimmt werden (siehe Kapitel 6.4.), orientierte sich die Festlegung des molekularen Achsensystems in Abbildungen 6.7. – 6.11. an diesen Fragmenten. Damit werden die D- und E-Werte sowohl von Veratrol, Guajacol als auch von den Alkaloiden durch die Gleichungen (2.4.) und (2.5.) beschrieben.

Die Nullfeldaufspaltung von Veratrol, Guajacol, Codein, Morphin/HCl, Reticulin/HCl und Berberinchlorid wurde mit Hilfe der cw-MIDP-Methode (Kapitel 3.1.) bestimmt. Es ließen sich bei 1.4 K jeweils zwei cw-MIDP-Signale im Frequenzbereich 1 GHz – 4 GHz detektieren. Der dritte Übergang konnte nicht detektiert werden. Die beiden detektierten cw-MIDP-Signale wurden den Übergängen $D + |E|$ und $D - |E|$ zugeordnet. Der dritte Übergang ergibt sich rechnerisch als $2|E| = (D + |E|) - (D - |E|)$. Die auf diese Weise bestimmte Nullfeldaufspaltung und die zugehörigen D- und $|E|$ -Parameter sind in Abbildung 6.12. am Beispiel der Codein/n-Hexanprobe zu sehen. Entsprechend wurden die in Tabelle 6.12. zusammengestellten D- und $|E|$ -Parameter der anderen Proben ermittelt.

Da die energetische Reihenfolge der beiden in-plane-Niveaus t_y und t_z in unseren Proben nicht bestimmt werden konnte, ist lediglich eine Angabe des Betrags der $|E|$ -Parameter möglich [34]. Allerdings wurde in Abbildung 6.12. der Übersichtlichkeit halber die energetische Reihenfolge der beiden in-plane-Niveaus t_z und t_y willkürlich festgelegt. Das Vorzeichen der

Verbindung	n-Hexan	n-Oktan	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	THF
Veratrol	D	2972	2936		2635-2899
	E	429	438		371- 634
Guajacol	D	3013			2788-3082
	E	508			198- 492
Codein	D	2926	2879	2932	2904
	E	488	389	458	455
Morphin- hydrochlorid	D			2982	2979
	E			508	488
Reticulin- hydrochlorid	D		2888		2752
	E		842		847
Berberin- chlorid	D		1896		
	E		131		

Tab. 6.12.: Nullfeldaufspaltungsparameter D und |E| (in MHz) von Veratrol, Guajacol, Codein, Morphinhydrochlorid, Reticulinhydrochlorid und Berberinchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln.



$$D = 2926 \text{ MHz}$$

$$|E| = 488 \text{ MHz}$$

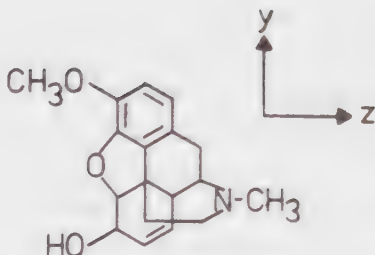


Abb. 6.12.: Nullfeldaufspaltung von Codein in *n*-Hexan und magnetisches Achsensystem des Codeins (die Reihenfolge von t_z , t_y ist willkürlich).

D -Parameter folgt aus der Tatsache, daß der T_1 Zustand der untersuchten Moleküle einem aromatischen $^3\pi\pi^*$ Zustand entspricht (siehe Kapitel 6.7.2.). Zahlreiche Untersuchungen an Aromaten zeigen, daß für solche T_1 Zustände $D > 0$ gilt [37,38,40].

Die Halbwertsbreite der cw-MIDP-Übergänge $D + |E|$ und $D - |E|$ betrug ca. 250 MHz für Veratrol bzw. Guajacol und sogar bis zu 800 MHz für die Alkaloide. Abbildung 6.13. illustriert am Beispiel der Reticulin/HCl-THF-Probe die starke Verbreiterung der cw-MIDP-Signale der Alkaloide. Die große Halbwertsbreite der cw-MIDP-Signale der Alkaloide resultiert aus der Vielzahl von verschiedenen möglichen Orientierungen der voluminösen Alkaloidmoleküle in der Matrix, die zu einer beträchtlichen inhomogenen Linienverbreiterung der Signale führt. (Auf die analoge Verbreiterung der Phosphoreszenzbanden der Alkaloide wurde bereits im

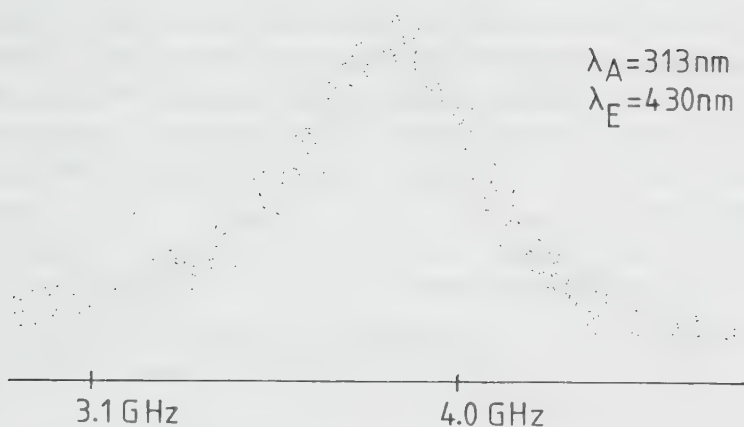


Abb. 6.13.: cw-MIDP-Signal (D + /E/) von Reticulin/HCl in THF.

Kapitel 6.6.3. hingewiesen.) Da die Bestimmung des Intensitätsmaximums der cw-MIDP-Signale für die Alkaloidproben infolge der Verbreiterung recht schwankende Werte ergab, ist die Fehlerbreite ihrer ZFS-Parameter in Tabelle 6.12. mit ca. 150 MHz ungefähr doppelt so groß wie die von Veratrol bzw. Guajacol.

Die (D + /E)- und (D - /E)-Signale der THF-Proben von Veratrol und Guajacol zeigten jeweils eine Aufspaltung von ca. 130 MHz, die der etwas unterschiedlichen Nullfeldaufspaltung der X und Y Konformeren zugeordnet wurde [56]. Auch die Signale der Alkaloid/THF-Proben deuteten unter günstigen experimentellen Bedingungen eine ähnliche Aufspaltung an. Allerdings war wegen der großen Linienbreite der Signale keine genaue Bestimmung dieser Aufspaltung – die ohnehin im Rahmen der Fehlerbreite liegt – möglich. Deshalb wurden für die Alkaloid/THF-Proben die D- und

/E/-Parameter lediglich aus der mittleren Frequenz solcher Signale ermittelt. Der Unterschied zwischen den D- bzw. /E/-Werten der zwei planaren X und Y Konformere von Veratrol bzw. Guajacol (THF - Proben) ist somit für den angestrebten Vergleich der Alkaloide mit ihren Fragmenten ohne Bedeutung. Der Unterschied wird hier lediglich im angegebenen Bereich der D- und /E/-Parameter für diese Proben in Tabelle 6.12. berücksichtigt.

6.6.5. Gesamtdesaktivierungsraten

In Tabelle 6.13. sind die Desaktivierungsraten k_U für Veratrol, Guajacol,

Tab. 6.13.: Gesamtdesaktivierungsraten k_U von Veratrol, Guajacol, Codein, Morphin/HCl, Reticulin/HCl und Berberinchlorid.

Verbindung (Lösungsmittel)	$k_Z [s^{-1}]$	$k_Y [s^{-1}]$	$k_X [s^{-1}]$
Veratrol (n-Hexan)	20.4	20.8	2.3
Veratrol (THF)	1.7	2.9	0.21
Veratrol (CHCl ₃)	19.2	17.2	1.64
Guajacol (n-Hexan)	-	2.38	-
Guajacol (THF)	2.3	2.7	0.24
Codein (n-Okтан)	2.01	2.14	0.45
Codein (n-Hexan)	2.60	2.79	0.40
Codein (THF)	2.70	3.82	0.40
Codein (CH ₂ Cl ₂)	2.60	3.70	0.44
Morphin/HCl (THF)	2.03	2.24	0.31
Morphin/HCl (CH ₂ Cl ₂)	3.22	3.26	0.60
Reticulin/HCl (THF)	7.01	2.77	0.49
Reticulin/HCl (CHCl ₃)	-	2.13	-
Berberinchlorid (CHCl ₃)	9.69	14.42	1.75

Codein, Morphin/HCl, Reticulin/HCl und Berberin in den entsprechenden Lösungsmitteln zusammengestellt. Die Indizierung der Raten mit x , y , z und damit ihre Zuordnung zu den jeweiligen Nullfeldniveaus erfolgte für alle Proben nach der in Abbildung 6.12. festgelegten energetischen Reihenfolge. Die Raten wurden außer für die Guajacol/ n -Hexan- und Reticulinhydrochlorid/ CHCl_3 -Probe mit den in Kapitel 3.2. beschriebenen MIDP-Methoden bestimmt. Aufgrund des schlechten Signal/Rauschverhältnisses konnten bei diesen zwei Proben keine kinetischen MIDP-Experimente durchgeführt werden. Deshalb wurden nur die Phosphoreszenzzerfallskurven aufgezeichnet und aus den Kurven die Desaktivierungsraten ermittelt. Die logarithmierte Kurve war bei beiden Proben durch zwei unterschiedlichen Steigungen gekennzeichnet, die jeweils zwei unterschiedliche Raten k_1 und k_2 ergaben (Tabelle 6.13.). Diese Raten sind allerdings nicht so genau wie die der anderen Proben.

6.7. Diskussion der Ergebnisse

Die im Kapitel 6.6. vorgestellten Meßergebnisse, d.h. Phosphoreszenzspektren, Nullfeldaufspaltungsparameter und Gesamtdesaktivierungsraten liefern detaillierte Informationen über den T_1 Zustand von Veratrol, Guajacol und der Alkaloide.

Eine Zuordnung des T_1 Zustandes der komplexen Alkaloide läßt sich allerdings nur mit Hilfe eines Vergleichs ihrer T_1 Eigenschaften mit denen der molekularen Fragmente vornehmen (siehe Kapitel 6.4.). Deshalb soll zunächst der T_1 Zustand von Veratrol und Guajacol diskutiert werden.

6.7.1. T_1 Zustand von Veratrol und Guajacol

Die Charakterisierung des T_1 Zustandes von Veratrol und Guajacol basiert auf einer ausführlichen Analyse der bereits angeführten Meßergebnisse.

Allen Phosphoreszenzspektren der beiden disubstituierten Benzolderivate ist die Dominanz der benzolischen ν_8 -Schwingung gemeinsam. Diese Schwingung spielt auch bei der strahlenden Desaktivierung des T_1 Zustandes von Benzol eine entscheidende Rolle. In Benzol ist die Emission vom T_1 Zustand sowohl spin- als auch orbitalverboten /120/. Die strahlende Desaktivierung seines T_1 Zustandes erfolgt hauptsächlich über die ν_8 schwingungsinduzierte Kopplung des ${}^3B_{1U}$ Zustandes an den ${}^3E_{1U}$ Zwischenzustand und gleichzeitiger SOC des Zwischenzustandes an ${}^1A_{2U} \pi\sigma^*$ bzw. $\sigma\pi^*$ Zustände /120/. Die Dominanz der ν_8 -Schwingung im Phosphoreszenzspektrum von Veratrol und Guajacol zeigt, daß die strahlende Desaktivierung ihres T_1 Zustandes in ähnlicher Weise wie die von Benzol verläuft. Untersuchungen von Moffit und Liehr /121,122/ zufolge setzt bei Benzolderivaten das Auftreten der ν_8 -Schwingung als dominierende Phosphoreszenzbande einen $\pi\pi^*$ Charakter und eine Ortssymmetrie 3B_2 (für das hier gewählte Achsensystem) des Triplettzustandes in der Punktgruppe C_{2v} voraus. Somit läßt sich – unter Vernachlässigung der R-Substituenten (R = CH_3 , H) der Sauerstoffatome – auch der T_1 Zustand von Veratrol und Guajacol einem ${}^3B_2 \pi\pi^*$ Zustand zuordnen, der hauptsächlich benzolischen Charakter aufweist. Diese Zuordnung wird durch die gute Übereinstimmung der hier gemessenen λ_{0-0} Werte mit den nach π -SCF-LCAO-MO-Methode berechneten Werten für die (T_1-S_0)-Übergangsenergie (entspricht λ_{0-0}) des ${}^3B_2 \pi\pi^*$ Zustandes von 1,2 Dihydroxy- bzw. 1,2 Dimethoxybenzols /123/ bestätigt.

Der Beitrag der beiden OR-Substituenten zum T_1 Zustand ergibt sich aus der bathochromen Verschiebung der 0-0 Phosphoreszenzbande von Veratrol bzw. Guajacol (λ_{0-0} = 408 nm – 413 nm) im Vergleich zu anderen substituierten Benzolderivaten wie z.B.: Toluol (λ_{0-0} = 345 nm /124/), Xylol (348 nm /125/), Phenol (348 nm /1/), 4-Methylanisol (367 nm /1/) und Anisol (355 nm /1/). Mit wenigen Ausnahmen besteht ein

Zusammenhang zwischen der Größe des Konjugationssystems und der Energie des ($T_1 - S_0$)-Übergangs /1/. Somit zeigt die bathochrome Verschiebung der 0-0 Bande eine Erweiterung des benzolischen Konjugationssystems in Veratrol und Guajacol an, die auf der Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der beiden Sauerstoffatome mit den p_π -Orbitalen des Benzols beruht.

Es ist zu erwarten, daß der Einfluß der am Sauerstoffatom gebundenen R-Substituenten ($R = \text{CH}_3, \text{H}$) auf den $\pi\pi^* T_1$ Zustand sehr klein ist. So beträgt z.B. der Unterschied zwischen den λ_{0-0} Werten von Anisol ($R = \text{H}$) und Phenol ($R = \text{CH}_3$) lediglich 7 nm /1/. Erwartungsgemäß weicht auch die Lage der 0-0 Bande von Veratrol ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3$) und Guajacol ($R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}$) nicht signifikant voneinander ab.

Weitere Aussagen über die Lokalisierung der Triplettelektronen von Veratrol und Guajacol liefert die Größe des D-Parameters. Da die Größe des /E/-Parameters sehr vielen unterschiedlichen Einflüssen (z.B.: Molekülverzerrung, Kristallfeld usw. /26/) unterliegt, kann sie für die hier untersuchten Moleküle nicht interpretiert werden. Der /E/-Parameter wird deshalb lediglich in der Gegenüberstellung der T_1 Eigenschaften der Alkaloide und ihrer molekularen Fragmente im Kapitel 6.7.2.1. berücksichtigt.

Die zu dem Aufspaltungsparameter D führende Dipol-Dipol Wechselwirkung ist für planare Moleküle mit $1/r^3$ stark vom gegenseitigen Abstand der beiden Triplettelektronen abhängig. Eine Zunahme des mittleren Abstandes der Triplettelektronen bewirkt also eine Abnahme ihrer Wechselwirkung. Entsprechend verringert sich der D-Wert von aromatischen Molekülen mit zunehmender Größe des Konjugationssystems /1/.

Die Zahlenwerte der D-Parameter von Veratrol- und Guajacolproben in Tabelle 6.12. liegen im Bereich 2635 MHz – 3082 MHz und sind somit gegenüber dem D-Parameter des Benzols ($D = 4786$ MHz /1/) deutlich erniedrigt. Dieser Bereich entspricht deshalb vielmehr dem von zahlreichen

disubstituierten Benzolderivaten ($D = 2900 \text{ MHz} - 3800 \text{ MHz} / 63,126 - 128/$), deren Substituenten freie Elektronenpaare aufweisen, die mit dem π -Elektronensystem des Benzols wechselwirken. Die Größe der D -Parameter von Veratrol und Guajacol steht somit im Einklang mit den Phosphorezenzergebnissen und zeigt, daß der Delokalisierungsbereich der Triplettelektronen in Veratrol und Guajacol aufgrund der Überlappung zwischen den p_{π} -Orbitalen des Benzols und den p_{π} -Orbitalen der Sauerstoffatome gegenüber Benzol erweitert ist. Der Beitrag der R -Substituenten ($R = \text{CH}_3, \text{H}$) zum T_1 Zustand von Veratrol und Guajacol ist vernachlässigbar, da analog zu den λ_{0-0} -Werten auch zwischen den D -Parametern dieser beiden Moleküle kein signifikanter Unterschied besteht.

Die Gesamtdesaktivierungsraten k_U von Veratrol in n -Hexan und Chloroform sind ungefähr um den Faktor 10 größer als die der Veratrol/THF- und Guajacol/THF- bzw. Guajacol/ n -Hexanprobe (Tabelle 6.13). Der Vergleich mit anderen disubstituierten Benzolderivaten /126/ mit einem $\pi\pi^* T_1$ Zustand zeigt, daß die Raten der letzteren drei Proben typisch für solche Derivate sind. Dagegen sind die Raten der Veratrol/ n -Hexan- und Veratrol/ CHCl_3 -Probe für disubstituierte Benzolderivate ungewöhnlich groß. Bislang ist es nicht möglich, die Ursache für das anomale Desaktivierungsverhalten der beiden Veratrolproben anzugeben /56/. Jedoch spiegeln bei allen Proben die Gesamtdesaktivierungsraten den zu erwartenden Unterschied zwischen out-of-plane- und in-plane-Niveaus von aromatischen Molekülen /69/ wieder.

Aus den Meßergebnissen geht somit eindeutig hervor, daß der T_1 Zustand von Veratrol und Guajacol einem $^3B_2 \pi\pi^*$ Zustand entspricht, der auf dem Benzolring und den beiden Sauerstoffatomen lokalisiert ist. Zwischen dem T_1 Zustand dieser beiden Moleküle besteht im Rahmen unserer Meßgenauigkeit kein signifikanter Unterschied.

Für den nun folgenden Vergleich der Alkaloide mit ihren molekularen Fragmenten ist es wichtig festzustellen, daß die Variation des Lösungsmittels bei beiden Benzolderivaten keine signifikante Änderung der T_1 Eigenschaften (abgesehen von den anomal großen Raten von Veratrol in n -Hexan und CHCl_3) bewirkt.

6.7.2. T_1 Zustand der Alkaloide

Der Darstellung im Kapitel 6.4. zufolge wird das chromophore Fragment von Codein, Morphin/HCl und Reticulin/HCl durch Veratrol bzw. Guajacol und das von Berberin durch 7,8-Dimethoxyisochinoliniumion repräsentiert. Deshalb ist zu erwarten, daß Codein, Morphin/HCl und Reticulin/HCl sich in ihren T_1 Eigenschaften kaum unterscheiden, während Berberinchlorid einen gänzlich anderen T_1 Charakter als die drei Alkaloide aufweisen sollte. Daher ist es sinnvoll, die Diskussion des T_1 Zustandes von Codein, Morphin/HCl und Reticulin/HCl gesondert von der des Berberinchlorids vorzunehmen.

6.7.2.1. Codein, Morphin- und Reticulinhydrochlorid

Die folgenden wichtigen Charakteristika der Phosphoreszenzspektren liefern in ihrer überwiegenden Mehrheit Hinweise auf einen ähnlichen Charakter des T_1 Zustandes der drei Alkaloide Codein, Morphin/HCl bzw. Reticulin/HCl mit ihren molekularen Fragmenten Veratrol bzw. Guajacol:

a) Analog zu Veratrol und Guajacol treten auch in allen Phosphoreszenzspektren der drei Alkaloide ausschließlich benzolische e_{2g} -Schwingungen auf. Eine dominante Rolle kommt dabei der benzolischen ν_8 -Schwingung zu, die nicht nur an allen Kombinationsschwingungen beteiligt ist, sondern auch für das Auftreten von fast allen Obertönen in den Spektren der Alkaloide verantwortlich ist.

b) Die 0-0 Banden von Veratrol und Guajacol nehmen Werte zwischen 406 nm und 418 nm ein. Im diesem Bereich liegen auch die λ_{0-0} -Werte der

Codein- und Morphin/HCl-Proben. Die λ_{0-0} -Werte der Reticulin/HCl-Probe sind sowohl in THF ($\lambda_{0-0} = 453 \text{ nm}$) als auch in CHCl_3 ($\lambda_{0-0} = 457 \text{ nm}$) gegenüber allen Proben der anderen Moleküle deutlich bathochrom verschoben.

c) Die Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln (nicht polare n-Alkane, polares THF, polares und Schweratome enthaltendes CH_2Cl_2 bzw. CHCl_3) bewirkt lediglich vernachlässigbare Veränderungen nicht nur der Spektren der drei Alkaloide, sondern auch der ihrer molekularen Fragmente.

Unserer Diskussion im Kapitel 6.7.1. zufolge, deutet die Dominanz der benzolischen ν_8 -Schwingung in den Phosphoreszenzspektren der Alkaloide Codein, Morphin/HCl und Reticulin/HCl auf das Vorliegen eines $\pi\pi^* T_1$ Zustandes hin, der vornehmlich benzolischen Charakter und 3B_2 Ortssymmetrie aufweist.

Die sehr gute Übereinstimmung der λ_{0-0} -Werte von Codein bzw. Morphin/HCl mit den von uns experimentell und von Forsen et al. theoretisch bestimmten Werten /123/ für Veratrol bzw. Guajacol zeigt, daß das Konjugationssystem der Triplettelektronen dieser beiden Alkaloide dem ihrer molekularen benzolischen Fragmente entspricht. Analog zu Veratrol und Guajacol besteht auch zwischen den λ_{0-0} -Werten der am Sauerstoffatom in Position 3 (Abb. 6.1.) verschieden substituierten Alkaloide Codein ($R = \text{CH}_3$) und Morphin/HCl ($R = \text{H}$) kein signifikanter Unterschied. Da außerdem einerseits zwischen Veratrol und Codein und andererseits zwischen Guajacol und Morphin/HCl kein wesentlicher Unterschied im Phosphoreszenzverhalten auftritt, ist nicht nur der Beitrag der an den Sauerstoffatomen gebundenen Akylsubstituenten, sondern auch der Beitrag der Substituenten in Positionen 11 und 12 der Alkaloide zum T_1 Zustand sehr klein.

Der vernachlässigbare Beitrag der Alkylaminuntereinheit zum T_1 Zustand

folgt aus den ähnlichen Phosphoreszenzeigenschaften sowohl des jeweiligen Alkaloid- und Fragmentmolekülpaars, als auch des neutralen Codeins und des protonierten Morphinhydrochlorids (N positiv geladen). Die ähnlichen Spektren der beiden Alkaloide bestätigen unsere Annahme, daß ihre T_1 Wellenfunktion auf dem polysubstituierten Benzolfragment lokalisiert ist. Auch Rechnungen zufolge bedingt eine Protonierung der Alkylaminuntereinheit keine Veränderung der Ladungsdichten der Benzolkohlenstoffatome /53,54,85/. Entsprechend dazu wurde auch kein Unterschied zwischen den Absorptionsspektren von protonierten und neutralen Alkaloiden festgestellt /89,90/.

Im Vergleich zum Guajacol ist die 0-0 Bande des Reticulinions um ca. 45 nm bathochrom verschoben. Analog dazu weist auch der $\lambda_{\max}$ -Wert des Reticulinions eine Zunahme von ungefähr 75 nm gegenüber dem des Guajacols auf. Wie im Kapitel 6.4. erläutert wurde, sollte im Reticulinion die elektronische Anregung und damit der S_1 bzw. T_1 Zustand auf einem der etwas unterschiedlichen polysubstituierten Benzolfragmente A oder B lokalisiert sein. Die beiden Benzolfragmente unterscheiden sich von ihrem molekularen Fragment Guajacol durch die zusätzlichen Alkylsubstituenten in Position 1' (Benzolring A) bzw. in meta- und para-Position (Benzolring B). Diese Substituenten müssen für die beobachtete Verschiebung der 0-0 Bande verantwortlich sein. Berücksichtigt man allerdings z.B. den kleinen Unterschied von ca. 7 nm zwischen dem λ_{0-0} -Wert von Benzol und seinem methylierten Derivat (Toluol) /1/, so erscheint die beobachtete Verschiebung im Falle des Reticulinions überraschend groß. Verständlich wird ihre Größe erst, wenn man den Einfluß des positiv geladenen Stickstoffatoms in Position 2 auf die Benzolfragmente A bzw. B des Reticulinions in Betracht zieht. Rechnungen haben nämlich gezeigt, daß in morphinartigen Alkaloiden das protonierte Stickstoffatom lediglich einen kleinen Teil der positiven Ladung trägt, da der Großteil dieser Ladung via induktive Effekte über die Nachbaratome delokalisiert ist /53,54,85/. Überträgt man dieses Ergebnis auf das Reticulinion, so erscheint eine

partielle positive Ladung der benzolischen Fragmente A und B möglich.

Jedoch ist das Benzolfragment A – genauso wie das des Codeins und Morphinhydrochlorids – durch drei Bindungen vom protonierten Stickstoffatom getrennt. Entsprechend zu Codein und Morphin/HCl ist deshalb kein Einfluß der positiven Ladung auf einen innerhalb des Benzolfragments A lokalisierten T_1 Zustand zu erwarten. Wahrscheinlicher ist, daß ein auf dem Benzolfragment B (lediglich durch zwei Bindungen von N^+ getrennt) lokalisierter T_1 Zustand via induktive Effekte zu einer partiellen positiven Ladung gelangt, und somit von dem Alkylaminfragment beeinflusst wird.

Die bathochrome Verschiebung der 0–0 Bande des Reticulinions gegenüber den anderen Molekülen deutet somit auf eine Lokalisierung seines T_1 Zustandes auf dem Benzolfragment B hin. Eine endgültige Zuordnung des T_1 Zustandes zu einem der Benzolfragmente A oder B würde allerdings eine vergleichende Untersuchung der polysubstituierten Tetrahydroisochinoliniumeinheit als solche oder des neutralen Reticulins erfordern.

Zusammengefaßt deutet unsere Diskussion der Phosphoreszenzspektren auf einen T_1 Zustand von Codein und Morphin/HCl hin, der $\pi\pi^*$ Charakter aufweist und auf dem jeweiligen polysubstituierten Benzolfragment lokalisiert ist. Die gleiche Zuordnung trifft auch für das Reticulinhydrochlorid zu, wobei hier allerdings der Einfluß der Alkylaminuntereinheit auf den T_1 Zustand nicht vernachlässigbar ist.

Bevor wir unsere Diskussion fortsetzen, sollte die von Singh et al. /93/ vorgenommene Interpretation der Phosphoreszenzspektren von Morphinderivaten und ihrer Modellsubstanzen genauer betrachtet und kommentiert werden. Ihre Spektren wurden bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff aufgenommen und wiesen daher keine aufgelöste Schwingungsfineinstruktur auf. Ihre Diskussion beruhte deshalb lediglich auf einem Vergleich der Lage der Intensitätsmaxima der

Phosphoreszenzspektren. Aus den Spektren in Abbildungen 6.4. – 6.10. und den zugehörigen Schwingungsanalysen geht jedoch hervor, daß das Intensitätsmaximum entweder der ν_8 -Schwingung oder dem ersten Oberton ($2\nu_8$) dieser Schwingung entspricht. Somit ist die Lage des Intensitätsmaximum der Phosphoreszenz lediglich durch den Franck-Condon-Faktor $|\langle x_{S_0}^v | x_{T_1}^0 \rangle|^2$ bestimmt, der in verschiedenen Lösungsmitteln variieren kann. So liegt z.B. das Intensitätsmaximum von Guajacol in THF bei 467 nm (erste harmonische der ν_8 -Schwingung) und in n-Hexan bei 439 nm (ν_8 -Schwingung), obwohl die λ_{0-0} -Werte in beiden Lösungsmitteln nahezu identisch sind. Entsprechend verändert sich auch die Lage des Intensitätsmaximums der Codeinphosphoreszenz trotz konstanter λ_{0-0} -Werte bei Variation des Lösungsmittels. Ein sinnvoller Vergleich der Alkaloide mit ihren Modellsubstanzen muß also auf einem Vergleich der ($T_1 - S_0$)-Übergangsenergien (λ_{0-0} -Werte) anstelle eines Vergleichs der Intensitätsmaxima basieren. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ist es überflüssig, die Existenz eines "Charge-Transfer-To-Solvent-" (CTTS) Übergangs festzulegen wie das Singh et al. /93/ taten. Sie nahmen nämlich an, daß infolge eines wesentlichen Beitrags der Alkylaminuntereinheit zum S_1 bzw. T_1 Zustand ein solcher Übergang für Codein und Morphin existiert und erklärten damit die beobachtete Verschiebung der Intensitätsmaxima.

Genauere Informationen bezüglich der Lokalisation des T_1 Zustandes der Alkaloide liefert der Vergleich ihrer Nullfeldaufspaltungsparameter D und /E/ mit denen der molekularen Fragmente. Die D- und /E/-Parameter aller dieser Moleküle werden durch die Formeln (2.4.) und (2.5.) beschrieben. Aus diesen Formeln geht hervor, daß der D-Wert sehr sensitiv sowohl auf kleine Veränderung der mittleren Distanz r zwischen den beiden Triplettelektronen als auch auf eine Änderung der x-Komponente dieser Distanz reagiert. Der Betrag des E-Parameters ist mit $\langle |(y^2 - z^2)/r^5| \rangle$ ein Maß für die Abweichung der Triplettelektronenverteilung von der Axialsymmetrie. Somit führt jegliche Veränderung der Triplettelektronenverteilung zu einer

entsprechenden Variation sowohl des D- als auch des /E/-Parameters. Der Vergleich der D- und /E/-Werte des Veratrols bzw. Guajacols mit denen der Alkaloide ermöglicht folglich eine Überprüfung des (angenommenen) benzolischen Charakters des T_1 Zustandes der Alkaloide.

Die D- und /E/-Werte der Alkaloide Codein und Morphin/HCl liegen im gleichen Bereich wie die des Veratrols und Guajacols (Tabelle 6.12.). Somit besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen der Nullfeldaufspaltung des jeweiligen Alkaloid- und molekularen Benzolfragments. Das zeigt, daß der T_1 Zustand der Alkaloide auf dem polysubstituierten Benzolfragment lokalisiert ist. Der vernachlässigbar kleine Beitrag des Alkylaminfragments zum T_1 Zustand folgt unmittelbar aus den ähnlichen D- und /E/-Werten von Codein (N neutral) und Morphin/HCl (N positiv geladen). Dieses Resultat stimmt ausgezeichnet mit den Phosphoreszenzerggebnissen überein. Alle wichtigen Eigenschaften des T_1 Zustandes der molekularen Fragmente Veratrol und Guajacol und der Alkaloide Codein und Morphin/HCl sind annähernd gleich. Aus allen unseren Ergebnissen geht eine eindeutige Zuordnung des T_1 Zustandes der beiden Alkaloide zu einem ${}^3B_2 \pi\pi^*$ Zustand hervor, der hauptsächlich auf dem Benzolring und den beiden an ihn gebundenen Sauerstoffatome lokalisiert ist.

Wie die Phosphoreszenzspektren zeigen auch die D- und /E/-Werte des Reticulinions gewisse Abweichungen von denen der molekularen Untereinheit Guajacol (und den der beiden anderen Alkaloide). Während der Unterschied beim D-Wert nicht besonders ausgeprägt ist, zeigt der /E/-Wert eine deutliche Zunahme gegenüber den anderen Molekülen. Offensichtlich beeinflußt die Alkylaminuntereinheit mit ihrer positiven Ladung die Triplettelektronenverteilung auf dem Benzolfragment A bzw. B des Reticulinions. Allerdings erlauben auch die Nullfeldaufspaltungsparameter keine eindeutige Zuordnung des T_1 Zustandes zu einem der Benzolfragmente A oder B. Auch ohne diese Zuordnung folgt eindeutig aus allen Ergebnissen, daß der T_1 Zustand des Reticulinions einen $\pi\pi^*$

Charakter aufweist und vornehmlich auf dem Benzolfragment (A oder B) und den beiden Sauerstoffatomen lokalisiert ist.

Der letzte Abschnitt unserer Diskussion beschäftigt sich mit den Gesamtdesaktivierungsraten der Alkaloide. Die Raten von Codein, Morphin/HCl und Reticulin/HCl in Tabelle 6.13. liegen ungefähr im gleichen Bereich wie die ihrer Benzolfragmente (abgesehen von den anomal großen Raten des Veratrols in n-Hexan bzw. CHCl_3).

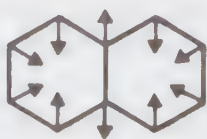
Bei Variation des Lösungsmittels zeigen alle Moleküle nur sehr kleine Veränderungen ihrer Raten. Eine kleine Zunahme aller drei Raten k_x , k_y und k_z ergibt sich lediglich für die CH_2Cl_2 -Probe des Morphinhydrochlorids gegenüber der THF-Probe. Diese Zunahme ist dem äußeren Schweratomeffekt $1/I$ der Chloratome des CH_2Cl_2 zuzuordnen. Offensichtlich ist jedoch der äußere Schweratomeffekt der Chloratome für die Morphinhydrochlorid/HCl-Probe sehr klein und sogar vernachlässigbar für die Codein/ CH_2Cl_2 -Probe. Für die Reticulinhydrochlorid/ CHCl_3 -Probe läßt sich keine Abschätzung dieses Effekts vornehmen, da keine MIDP-Experimente durchgeführt wurden (siehe Kapitel 6.6.5.).

Wichtige Schlußfolgerungen ergeben sich aus der wohl bekannten Abstufung $k_z \approx k_y \hat{=} k_{\text{in-plane}} \gg k_x \hat{=} k_{\text{out-of-plane}}$ der Raten von aromatischen Molekülen /69/, die auch bei den Alkaloiden vorliegt. Diese Anordnung ist typisch für das Desaktivierungsverhalten des T_1 Zustandes von aromatischen Molekülen, deren aromatische Ebene ein Symmetrieelement repräsentiert /69/. Im Falle der T-geformten Alkaloidmoleküle Codein und Morphin/HCl setzt die Existenz eines solchen Symmetrieelements nicht nur eine Lokalisierung des T_1 Zustandes auf dem Benzolfragment, sondern auch einen vernachlässigbaren Beitrag des Alkylaminfragments zu diesem T_1 Zustand voraus. Dieses Ergebnis ist konsistent mit unserer bisherigen Diskussion. Auch beim Reticulinion verweist die typische Anordnung der Raten auf einen benzolischen Charakter seines T_1 Zustandes. Allerdings deutet die signifikante Erhöhung

des k_Z -Wertes – wie schon die Phosphoreszenzspektren und der D- bzw. /E/-Parameter – auf einen signifikanten Beitrag des Alkylaminfragments zum T_1 Zustand hin.

6.7.2.2. Berberinchlorid

Das Phosphoreszenzspektrum des Berberinchlorids zeigt vollständig andere Charakteristika als die der anderen drei Alkaloide. Die Phosphoreszenzspektren in Abbildung 6.11. enthalten im Gegensatz zu den anderen Substanzen keine typischen benzolischen Schwingungen, sondern nur eine Schwingung bei $\nu = 1384 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1366 cm^{-1} . Eine solche Schwingung bei ungefähr 1400 cm^{-1} kennzeichnet die Progression der Phosphoreszenzbanden von zahlreichen Naphthalinen und Azanaphthalinen mit einem $\pi\pi^* T_1$ Zustand /129–131/. Analog zu diesen Molekülen wird die Schwingung $\nu = 1384 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1366 cm^{-1} des Berberinions zu der in Abbildung 6.14. dargestellten symmetrischen Streckschwingung der Kohlenstoffatome ($\nu_4 = 1384 \text{ cm}^{-1}$) des Naphthalins zugeordnet (die Nummerierung entspricht der von Lippincott et al. /132/).



ν_4 -Schwingung

Abb. 6.14.: ν_4 -Streckschwingung der Kohlenstoffatome in Naphthalin /132/.

Die erhebliche bathochrome Verschiebung der 0–0 Bande des Berberinchlorids gegenüber den anderen Molekülen bestätigt ebenso wie die Schwingungsanalyse unsere Annahme, daß sich das chromophore Fragment des Berberinions stark von dem der anderen Moleküle unterscheidet. Offensichtlich ist der T_1 Zustand genauso wie der S_1 /88,94–97/ Zustand auf dem Isochinoliniumfragment delokalisiert. Während allerdings die 0–0 Bande des Isochinolins (neutral) bei 472 nm /129/ liegt, beträgt ihr Wert 593 nm bzw. 597 nm für Berberinchlorid (positive Ladung am N des Isochinoliniumfragments). Diese große bathochrome Verschiebung kann nur zum kleinen Teil durch die zusätzliche Ladung des Berberinions bedingt sein, da eine Protonierung verschiedener Isocholine lediglich unbedeutende Verschiebungen z.B. der Lage der Fluoreszenz bewirkt /94,133/. Für die beträchtliche Verschiebung der 0–0 Bande des Berberinions müssen vielmehr die zusätzlichen OCH_3 -Substituenten seines Isochinoliniumfragments verantwortlich sein. Diese Annahme wird durch Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen an zahlreichen Protoberberinen /88,94,95,97/ unterstützt, die auch eine erhebliche bathochrome Verschiebung der Spektren nach Einführung von OR-Substituenten in den Isochinoliniumring zeigten. Die Autoren dieser Arbeiten erklärten die beobachtete Verschiebung mit einer beträchtlichen Erweiterung des π -Konjugationssystems des Isochinoliniumringes, die auf der Überlappung zwischen den p_π -Orbitalen der Sauerstoffatome und den p_π -Orbitalen des Isochinoliniumringes beruht. Somit deutet die erwähnte Verschiebung der 0–0 Bande des Berberinions auf einen wesentlichen Beitrag der OCH_3 -Substituenten zum T_1 Zustand hin.

Eindeutig läßt sich diese Behauptung mit Hilfe der Größe des D-Wertes des Berberinions überprüfen. Der D-Wert ($D = 1896$ MHz) ist nicht nur viel kleiner als der der anderen Alkaloide, sondern auch gegenüber dem des Isochinolinmoleküls ($D = 2995$ MHz /134/) deutlich erniedrigt. Da die Größe des D-Wertes bei planaren Molekülen vor allem durch den mittleren

Abstand der Triplettelektronen bestimmt wird (siehe Kapitel 2.2.), bestätigt die beträchtliche Erniedrigung des D-Wertes von Berberinchlorid die angenommene Erweiterung des π -Konjugationssystems des Isochinoliniumringes aufgrund der Wechselwirkung der OCH_3 -Substituenten mit dem Isochinoliniumring.

Somit folgt sowohl aus den Phosphoreszenzspektren als auch aus der Größe des D-Parameters, daß der T_1 Zustand des Berberinions einen $\pi\pi^*$ Charakter aufweist und über den Isochinoliniumring und die beiden OCH_3 -Gruppen delokalisiert ist. Wie aufgrund der Variation des chromophoren Fragments erwartet, unterscheidet sich der T_1 Zustand des Berberinions eindeutig von dem der anderen Alkaloide Codein, Morphin/HCl und Reticulin/HCl. Während diese drei Alkaloide in ihrem T_1 Charakter den disubstituierten Benzolen Veratrol bzw. Guajacol entsprechen, ist der T_1 Zustand des Berberinchlorids durch den polysubstituierten Isochinoliniumring bestimmt.

Wie für die anderen drei Alkaloide bestätigt die für (planare) aromatische Moleküle typische (siehe Kapitel 6.7.2.) Anordnung der Gesamtdesaktivierungsaten des Berberinions den angenommenen $\pi\pi^*$ Charakter seines T_1 Zustandes. Das stimmt mit unserer Interpretation der Phosphoreszenzspektren und des D-Parameters sehr gut überein. Allerdings sind die Raten des Berberinions in CHCl_3 gegenüber denen von Isochinolin in Durol ($k_z = 3.0 \text{ s}^{-1}$, $k_y = 2.9 \text{ s}^{-1}$ und $k_x = 0.4 \text{ s}^{-1}$ /72/ deutlich erhöht. Dieser Unterschied beruht offensichtlich auf dem äußeren Schweratomeffekt /1/ der in Lösung vorhandenen Chloratome. Bereits im Kapitel 6.6.3. wurde darauf hingewiesen, daß das Auftreten von Berberinphosphoreszenz in CHCl_3 erst durch den äußeren Schweratomeffekt der Chloratome des Lösungsmittels möglich wird. Zusätzlich könnte ein äußerer Schweratomeffekt auch vom Chloridgegenion des Berberins verursacht werden, da die UV-Banden von Berberinlösungen signifikante Verschiebungen bei Austauschen des Berberingegenions zeigen /95/.

6.8. Ausblick

Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente und Resultate haben gezeigt, daß die Anwendung eines "molecule in molecule" Konzepts eine Charakterisierung des T_1 Zustandes der ausgewählten komplexen Alkaloide ermöglicht. Die eindeutige Zuordnung und Bestimmung der Lokalisierung ihres T_1 Zustandes basierte vor allem auf einer vergleichenden Untersuchung ihrer molekularen chromophoren Fragmente als solche.

Neben den Alkaloiden besitzt eine Vielzahl von weiteren, biologisch relevanten Molekülen eine sehr komplexe Struktur auf. Die eindeutige Zuordnung des T_1 Zustandes dieser Moleküle erfordert daher – wie bei den Alkaloiden – eine vergleichende Untersuchung ihrer molekularen Fragmente. Tatsächlich ermöglichte diese Vorgehensweise bereits eine eindeutige Charakterisierung des T_1 Zustandes von Stellvertretern einiger wichtiger Substanzklassen. So wurde z.B. der T_1 Zustand von einigen Polypeptiden bzw. Proteinen mit dem der molekularen Fragmente Tryptophan bzw. Tyrosin und der von Nukleinsäuren mit dem der molekularen Fragmente Purin- bzw. Pyrimidinbasen verglichen [135]. Diesen und unseren Untersuchungen zufolge ist die ODMR-Methode geeignet, detaillierte Informationen über den T_1 Zustand von sehr komplex strukturierten Molekülen zu liefern. Somit bietet die ODMR-Methode die Möglichkeit weitere Substanzklassen erfolgreich zu untersuchen, deren elektronische Struktur beim Verständnis von biologischen Vorgängen eine Rolle spielt.

Allerdings wurden ODMR-Experimente bislang meistens an festen Proben bei tiefen Temperaturen (flüssiger Stickstoff bzw. Helium) durchgeführt, so daß die Ergebnisse solcher Messungen nicht unbedingt auf die (besonders relevante) in vivo Situation übertragbar sind. Eine Änderung dieser Situation verspricht eine neuere Variante der ODMR-Spektroskopie: Sie basiert auf einer Anregung der Moleküle mittels sehr kurzer Laserpulse (ca. 5 ns) und

entsprechend ausgelegter Zeitskala der ODMR-Experimente. Sie erlaubt damit – trotz stark erhöhter SLR – eine Detektion von ODMR-Signalen in flüssigen Proben bei Raumtemperatur /136 – 138/.

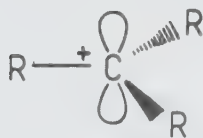
Unsere Untersuchungen haben allerdings auch gezeigt, daß die komplexe Struktur der Moleküle sich sehr nachteilig auf die beobachteten Spektren auswirkt. Im Gegensatz zu vielen kleinen Molekülen besitzen ausgedehnte Moleküle keine energetisch bevorzugte räumliche Anordnung in der festen Matrix. Die daraus resultierende Vielzahl an möglichen Orientierungen der Gastmoleküle in der Matrix führt zu einer starken inhomogenen Verbreiterung der Phosphoreszenzbanden und der ODMR-Signale (vergleiche Kapitel 6.6.). Die Linienverbreiterung erschwert nicht nur erheblich die Detektion der ODMR-Signale, sondern bedingt auch relativ große Fehlerbreiten der resultierenden Nullfeldaufspaltungsparameter D und E. Außerdem führt die große inhomogene Linienbreite zu einer geringen Auflösung der Schwingungsstruktur der Phosphoreszenzspektren. Im Extremfall ist sogar überhaupt keine Auflösung der Schwingungsstruktur mehr möglich. (vergleiche Spektren von Codein bzw. Morphin/HCl in CH_2Cl_2). Alle diese Verbreiterungseffekte reduzieren somit den Informationsgehalt und die Aussagekraft der erhaltenen Ergebnisse. Auch diese Schwierigkeiten können überwunden werden, wenn eine genügend hohe Besetzung des T_1 Zustandes mittels einer direkten Laseranregung des ($S_0 \rightarrow T_1$)-Übergangs erzeugt wird. Abgesehen von wenigen Ausnahmen /139,140/ führt nämlich eine Besetzung des T_1 Zustandes über eine schmalbandige ($S_0 \rightarrow S_1$)-Anregung und anschließendem ISC zu keiner wesentlichen Verringerung der inhomogenen Verbreiterungseffekte /118,119/. Hingegen resultiert aus einer direkten ($S_0 \rightarrow T_1$)-Anregung normalerweise eine Verschmälerung der Phosphoreszenzbanden und ODMR-Signale /117,31/.

7. Untersuchung der Carbeniumionen und ihrer isoelektronischen Borverbindungen

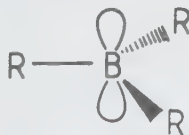
7.1. Gemeinsame Strukturmerkmale von CR_3^+ und BR_3

Das Boratom repräsentiert das erste Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems. Es besitzt ein Elektron weniger als sein rechter Nachbar im Periodensystem: das Kohlenstoffatom – das erste Element der vierten Hauptgruppe. Wird in Kohlenwasserstoffverbindungen ein neutrales Kohlenstoffatom rein formal durch ein positiv geladenes C^+ – Atom ersetzt, so sind die resultierenden Kationen CR_3^+ mit den entsprechenden trigonalen Borverbindungen BR_3 isoelektronisch. Die Bezeichnung "isoelektronisch" ist zu dem von Langmuir vor fast 70 Jahren eingeführten Begriff "isoster" /141/ äquivalent. Isoelektronische Verbindungen besitzen die gleiche Anzahl von "schweren" Atomen (d.h. Wasserstoff, Helium, Lithium werden nicht mitgezählt) und Elektronen und verfügen über bemerkenswerte Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften /57/.

Das Zentralatom X ($\text{X} = \text{C}^+, \text{B}$) sowohl der Carbeniumionen CR_3^+ als auch der Borverbindungen BR_3 ist sp^2 – hybridisiert und besitzt nur ein



$\text{p}\pi$ – Orbital:
leer



$\text{p}\pi$ – Orbital:
leer

Abb. 7.1.: Gemeinsames elektronisches Strukturmerkmal von BR_3 und CR_3^+ .

Elektronensextett /142 – 144/. Somit weisen Moleküle beider Verbindungsklassen als gemeinsames elektronisches Strukturmerkmal ein leeres p_π – Orbital am Zentralatom X auf (siehe Abbildung 7.1.). Wegen des Elektronensextetts am Zentralatom werden Vertreter der beiden Klassen auch als Elektronenmangel – Verbindungen bezeichnet /142 – 144/.

Aufgrund ihrer isoelektronischen Struktur sollten die CR_3^+ – Ionen und die entsprechenden BR_3 – Moleküle ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Tatsächlich deutet beispielsweise ihre analoge Reaktion mit Diazoalkanen auf die funktionelle Ähnlichkeit ihres elektronischen Grundzustandes S_0 hin /145,146/. Den analogen Charakter des S_0 Zustandes dieser Moleküle bestätigen auch gemeinsame Merkmale ihrer IR – Spektren /147,148/. Die ähnliche elektronische Struktur von CR_3^+ und BR_3 drückt sich weiterhin in ihren UV – Spektren aus /149 – 151/: So ist z.B. die langwellige UV – Absorptionsbande für Moleküle beider Verbindungsklassen jeweils zweifach aufgespalten und verschwindet bei Komplexbildung dieser Moleküle mit einem Nukleophil /149/. Außerdem führt Temperaturniedrigung bei beiden Klassen zur gleichen charakteristischen Veränderungen dieser Bande /149/.

Eine vollständige Aufzählung aller gefundenen Analogien im Verhalten von CR_3^+ und BR_3 kann und soll hier – wegen der Vielfalt – nicht vorgenommen werden. Wesentlich wichtiger ist es, die Bedeutung der ähnlichen Eigenschaften von CR_3^+ und BR_3 herauszustellen: Die Analogie ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften ist unter anderem deshalb von besonderem Interesse, weil genaue Untersuchungen der Bormoleküle Informationen über die oft schlechter zugänglichen Carbeniumionen liefern können /150/. So wurde z.B. bereits versucht, anhand bekannter UV – Spektren von Alkylboranen die Energie der UV – Übergänge der isoelektronischen Alkylcarbeniumionen vorherzusagen /152/. Solche Vorhersagen können allerdings erst dann zuverlässig

vorgenommen werden, wenn der Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Bormoleküle und der isoelektronischen Carbeniumionen für eine Vielzahl solcher Paare bekannt ist.

7.1.1. Bisher beobachtete Korrelationen zwischen CR_3^+ und BR_3

Obwohl CR_3^+ und BR_3 isoelektronisch sind, existieren aufgrund der zusätzlichen positiven Ladung des C^+ -Atoms in CR_3^+ wichtige Unterschiede zwischen ihren Eigenschaften (vergleiche Kapitel 7.1.2.). Trotzdem verdeutlichen – neben den bereits erwähnten UV- und IR-Spektren – vor allem NMR-Untersuchungen /153–155/ den engen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Carbeniumionen und der Bormoleküle. So besteht trotz unterschiedlicher Werte der chemischen Verschiebung des ^{13}C -para-Phenylkohlenstoffs von CPhR_2^+ und BPhR_2 hinsichtlich dieser Meßgröße ein nahezu linearer Zusammenhang /153/ zwischen den beiden Verbindungsreihen. Eine entsprechende lineare Korrelation wurde für die chemische Verschiebung des Zentralatoms $^{13}\text{C}^+$ bzw. ^{11}B von zahlreichen Carbenium- und isoelektronischen Borverbindungen beobachtet /154,155/.

Die bisher aufgestellten Korrelationen beschränkten sich auf die Eigenschaften der Singulettzustände. Analog dazu sollte auch zwischen den Eigenschaften des T_1 Zustandes von CR_3^+ und BR_3 ein enger Zusammenhang bestehen. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden in der vorliegenden Arbeit die folgenden Moleküle mit Hilfe der ODMR- und Emissionsspektroskopie untersucht: Triphenyl-, Diphenylchloro- und Phenyldichlorocarbeniumionen bzw. die jeweils isoelektronischen Triphenyl-, Diphenylchloro- und Phenyldichloroborane. Im folgenden wird häufig die Schreibweise $\text{CPh}_{3-m}\text{Cl}_m^+$ bzw. $\text{BPh}_{3-m}\text{Cl}_m$ ($m = 0, 1, 2$) für die beiden Molekülreihen verwendet. Aufgrund des positiven mesomeren (+M) Effekts der Phenylringe bzw. der Chloratome und der damit einhergehenden Delokalisierung der positiven Ladung des C^+ -Atoms

(siehe Kapitel 7.1.2.) sind alle diese Carbeniumionen als Salze isolierbar und in Lösung relativ stabil /76,77,156–160/. Alle Carbeniumverbindungen wurden in Form ihrer Hexachloroantimonatsalze (SbCl_6^-) untersucht. Um den Einfluß des Gegenions auf den T_1 Zustand der Carbeniumionen beurteilen zu können, wurde im Falle des CPh_3^+ -Ions neben seinem Hexachloroantimonat- auch sein Tetrafluorboratsalz (BF_4^-) untersucht.

7.1.2. Charge – Transfer – Übergänge

Im Kapitel 7.1. wurde bereits festgestellt, daß die elektronische Struktur von Molekülen wie $\text{XPh}_3\text{--}_m\text{Cl}_m$ ($\text{X} = \text{C}^+, \text{B}$) im wesentlichen durch das Bestreben des Atoms X bestimmt wird, seine Elektronendichte zu erhöhen. Diese Erhöhung kann im Prinzip auf zwei unterschiedliche Weisen erfolgen:

a) Die Verbindung $\text{XCPH}_3\text{--}_m\text{Cl}_m^+$ kann mit einem anderen Molekül (z.B. Lösungsmittelmolekül), das freie Elektronenpaare besitzt, ein Addukt bilden. Das durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare mit dem leeren p_π -Orbital des X-Atoms entstandene Addukt wird als intermolekularer Charge – Transfer – (CT) Komplex /149/ bezeichnet. Die Entstehung solcher Komplexe wird häufig in stark nukleophilen Lösungsmitteln (z.B. Acetonitril) beobachtet, und von charakteristischen Veränderungen der UV- bzw. IR-Spektren begleitet /147,149–151,161/.

b) Die direkt am Zentralatom X gebundenen Phenylringe bzw. Chloratome können über den +M-Effekt das Elektronendefizit des Zentralatoms kompensieren /156,158,162–166/. Eine wichtige Voraussetzung für diesen intramolekularen CT-Mechanismus stellt die Überlappung des p_π -Orbitals des Atoms X mit den p_π -Orbitalen der Substituenten dar. Auf die Existenz eines solchen CT-Mechanismus bei den Verbindungen $\text{XPh}_3\text{--}_m\text{Cl}_m$ deuten theoretische /160,164–169/ und experimentelle /150,153,156, 158,162,168/ Untersuchungen hin.

In Abwesenheit von stark nukleophilen Lösungsmitteln wird die elektronische Struktur der Verbindungen XPh_3-mCl_m maßgeblich durch die Größe des intramolekularen CT beeinflusst. Tatsächlich haben zahlreiche Arbeiten gezeigt, daß der intramolekulare CT nicht nur die Eigenschaften des Grundzustandes S_0 /153,154,156,158,160,162,167/, sondern auch die Energie und den Charakter der (S_0-S_1) -Anregung dieser Moleküle /150, 164 – 166,169,170/ entscheidend beeinflusst.

Allerdings verweisen einige der erwähnten Untersuchungen /148,150, 151,153/ auf eine viel stärkere Ausprägung des intramolekularen CT für die Carbeniumionen als für die entsprechenden Bormoleküle. Das ist verständlich, da bei den Carbeniumionen der intramolekulare CT – im Gegensatz zu den Borverbindungen – nicht zu einer Ladungstrennung, sondern zu einer Stabilisierung der positiven Ladung führt.

Entsprechend zu den Eigenschaften der Singulettzustände erwarten wir auch zwischen den T_1 Eigenschaften von $CPh_3-mCl_m^+$ und BPh_3-mCl_m einerseits eine Korrelation und andererseits charakteristische Unterschiede. Dabei ermöglicht die Untersuchung der beiden Verbindungsreihen neben einem genauen Vergleich des T_1 Zustandes der isoelektronischen Paare auch eine Beurteilung des Einflusses der sukzessiven Substitution von Phenylringen durch Chloratome auf den T_1 Zustand dieser Moleküle. Da nämlich der +M-Effekt der Phenylringe wesentlich stärker ist als der der Chloratome /79,156/, sollte der CT-Charakter des T_1 Zustandes innerhalb beider Reihen erheblich variieren.

Obwohl die obengenannten experimentellen und theoretischen Arbeiten auf den CT-Charakter des S_0 Zustandes und des (S_0-S_1) -Übergangs von verschiedenen CR_3^+ - bzw. BR_3 -Verbindungen eingehen, existiert bislang keine systematische Untersuchung des CT-Charakters im S_0 und T_1 Zustand aller drei isoelektronischen Paare XPh_3-mCl_m ($X = C^+$, B; $m = 0, 1, 2$). Deshalb wurde die hier vorgestellte experimentelle Untersuchung

durchgeführt und durch eine detaillierte MO-Rechnung für alle diese Moleküle ergänzt. Die MO-Rechnung wurde freundlicherweise von Dr. H. Vogler (MPI Heidelberg bzw. Siemens AG München, Otto-Hahn-Ring 6, 8000 München 83) durchgeführt. Die im Kapitel 7.2. bzw. 7.3. dargestellten experimentellen bzw. theoretischen Ergebnisse ermöglichen eine genaue Bestimmung und Vergleich (Kapitel 7.4.) der elektronischen Struktur der $XPh_3 - mCl_m$ -Verbindungen in ihrem S_0 bzw. T_1 Zustand.

7.2. Experimentelle Ergebnisse

Die Wahl des Lösungsmittels wurde durch verschiedene Faktoren eingeschränkt. Ein wesentliches Kriterium war der angestrebte Vergleich der isoelektronischen Paare und die damit verknüpfte Forderung nach Verwendung gleicher Lösungsmittel bei allen Verbindungen. Es kamen nur polare Lösungsmittel in Betracht, da die Carbeniumsalze nur in polaren Lösungsmitteln genügend löslich sind. Sehr gute Löslichkeit zeigten die Carbeniumsalze in Methylenchlorid CH_2Cl_2 und Acetonitril CH_3CN , so daß diese beiden Lösungsmittel zunächst ausgesucht wurden. Allerdings stellt CH_3CN ein starkes Nukleophil dar und verhindert – aufgrund seiner Fähigkeit mit Elektronenmangel-Verbindungen ein Addukt zu bilden (vergleiche Kapitel 7.1.2.) – den intramolekularen CT-Mechanismus. Zudem blieben alle Versuche ein MIDP-Signal in CH_3CN -Proben der Carbeniumionen zu detektieren erfolglos. Analog zu den Alkaloid/Ethanolproben (siehe Kapitel 6.6.) führt offensichtlich die starke Wechselwirkung zwischen den CH_3CN -Molekülen und den Carbeniumionen zu einer stark erhöhten SLR. Damit erwies sich CH_3CN für unsere Messungen als ungeeignet. Deshalb wird hier auf eine Darstellung der Phosphoreszenzspektren der Carbeniumionen in CH_3CN verzichtet.

Mit einer Ausnahme wurden alle Substanzen schließlich in CH_2Cl_2 untersucht. Die Ausnahme bildete $BPhCl_2$. Schon erste Untersuchungen zeigten /171/, daß dieses Molekül extrem wasserempfindlich ist, und die

CH_2Cl_2 -Proben stets Hydrolyseprodukte enthielten. Im Gegensatz zum polaren CH_2Cl_2 ist das unpolare n-Hexan nicht nur weitaus weniger hygroskopisch, sondern kann auch gründlicher getrocknet werden (vergleiche Kapitel 5.1.). Deshalb wurde BPhCl_2 in n-Hexan untersucht.

Den Ausführungen im Kapitel 7.1.2. zufolge muß bei der Verwendung des polaren Lösungsmittels CH_2Cl_2 die mögliche Bildung eines Addukts mit den gelösten Molekülen in Betracht gezogen werden, da eine solche intermolekulare Wechselwirkung den intramolekularen CT-Mechanismus verhindern würde. Um den Einfluß von CH_2Cl_2 auf den intramolekularen CT-Charakter des T_1 Zustandes beurteilen zu können, wurde deshalb im Falle der BPh_3 -Verbindung neben einer Probe in CH_2Cl_2 auch eine im unpolaren n-Oktan untersucht.

7.2.1. UV – Absorptionsspektren

Die Aufnahme von UV-Absorptionsspektren bei Raumtemperatur diente nicht nur dem Vergleich mit Literaturdaten, sondern sollte wegen der Oxidations- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen auch eine eventuelle Veränderung der Moleküle dokumentieren. Da die Spektren aller untersuchten Carbenium- bzw. Borproben mit Literaturangaben /77,150,157, 166,168,172 – 174/ übereinstimmten, konnten solche chemischen Veränderungen der Moleküle ausgeschlossen werden.

7.2.2. Phosphoreszenzspektren

Carbeniumionen $\text{CPh}_3 - \text{mCl}_m^+$

Die Phosphoreszenzspektren von CPh_3^+/Y , $\text{CPh}_3\text{Cl}/Y$ und CPhCl_2/Y ($Y = \text{SbCl}_6^-$) in CH_2Cl_2 sind in Abbildung 7.2. dargestellt. Alle drei Spektren weisen eine sehr breite 0-0 Bande auf. Die Lage der 0-0 Banden (λ_{0-0} -Werte) enthält Tabelle 7.1. Der λ_{0-0} -Wert von CPh_3^+ stimmt gut mit der Messung von Dekkers et al. /170/ überein.

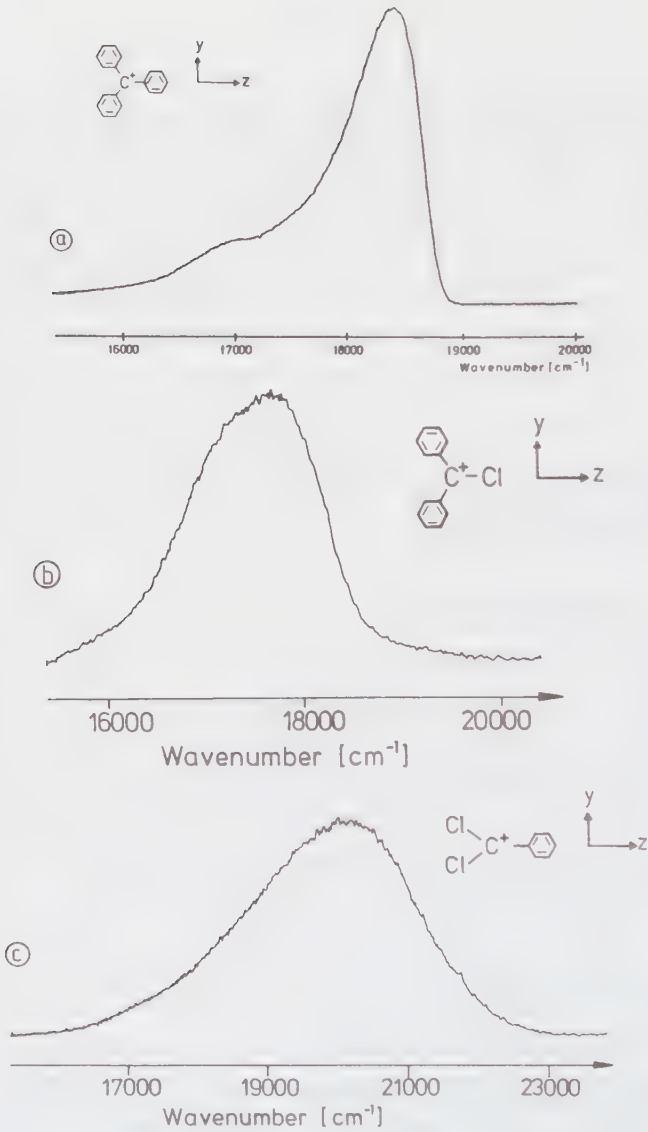


Abb. 7.2.: Phosphoreszenzspektren der Carbeniumionen in CH_2Cl_2 bei $T = 1.4 \text{ K}$:

- a) $\text{CPh}_3^+/\text{SbCl}_6^-$
- b) $\text{CPh}_2\text{Cl}^+/\text{SbCl}_6^-$
- c) $\text{CPhCl}_2^+/\text{SbCl}_6^-$.

Tab. 7.1.: Lage der 0–0 Bande in Phosphoreszenzspektren der Carbenium- und Borverbindungen in CH_2Cl_2 bzw. n-Alkan.

Carbeniumverbindung	λ_{0-0} [nm]	Borverbindung	λ_{0-0} [nm]
$\text{CPh}_3^+/\text{SbCl}_6^-$ (CH_2Cl_2)	546	BPh_3 (CH_2Cl_2)	382
$\text{CPh}_3^+/\text{BF}_4^-$ (CH_2Cl_2)	547	BPh_3 (n-Oktan, Site A)	382
$\text{CPh}_2\text{Cl}^+/\text{SbCl}_6^-$ (CH_2Cl_2)	562	BPh_2Cl (CH_2Cl_2)	383
$\text{CPhCl}_2^+/\text{SbCl}_6^-$ (CH_2Cl_2)	497	BPhCl_2 (n-Hexan)	380

Lediglich im Spektrum des CPh_3^+ -Ions tritt neben der intensiven 0–0 Bande eine schwache Schwingungsbande bei 590 nm auf. Der Abstand zwischen diesen beiden Banden entspricht einer Schwingung von 1369 cm^{-1} .

Das Spektrum der $\text{CPh}_3^+/\text{BF}_4^-$ -Probe unterscheidet sich von dem der $\text{CPh}_3^+/\text{SbCl}_6^-$ -Probe nur durch eine kleine bathochrome Verschiebung (ca. 1 nm) der beiden Banden. Deshalb wird hier auf seine Darstellung verzichtet.

Borverbindungen $\text{BPh}_3 - \text{mCl}_m$

Im Gegensatz zu den Carbeniumionen weisen die Phosphoreszenzspektren der drei Borverbindungen in Abbildungen 7.3. und 7.4. eine ausgeprägte Schwingungsstruktur auf, die verschieden gut aufgelöst ist.

In den Spektren von BPh_2Cl in CH_2Cl_2 und von BPh_3 in CH_2Cl_2 bzw. n-Oktan wurden außer den von Benzol bekannten Schwingungen keine

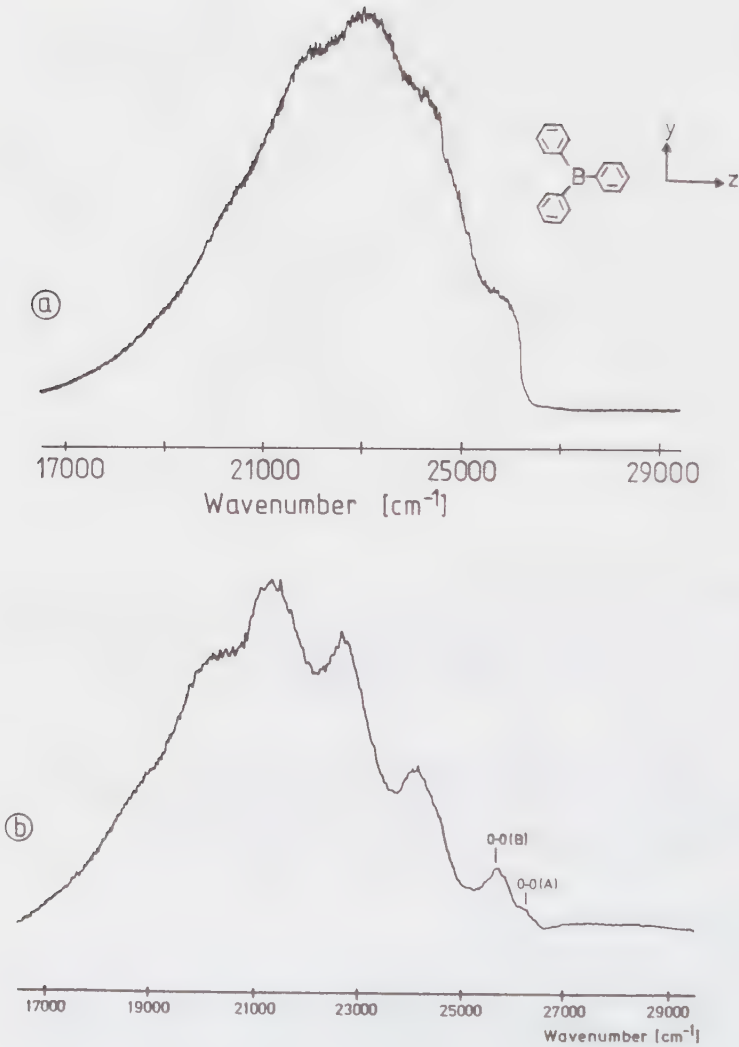


Abb. 7.3.: Phosphoreszenzspektren von BPh_3 bei $T = 1.4 \text{ K}$ in:
 a) CH_2Cl_2 , b) n -Oktan.

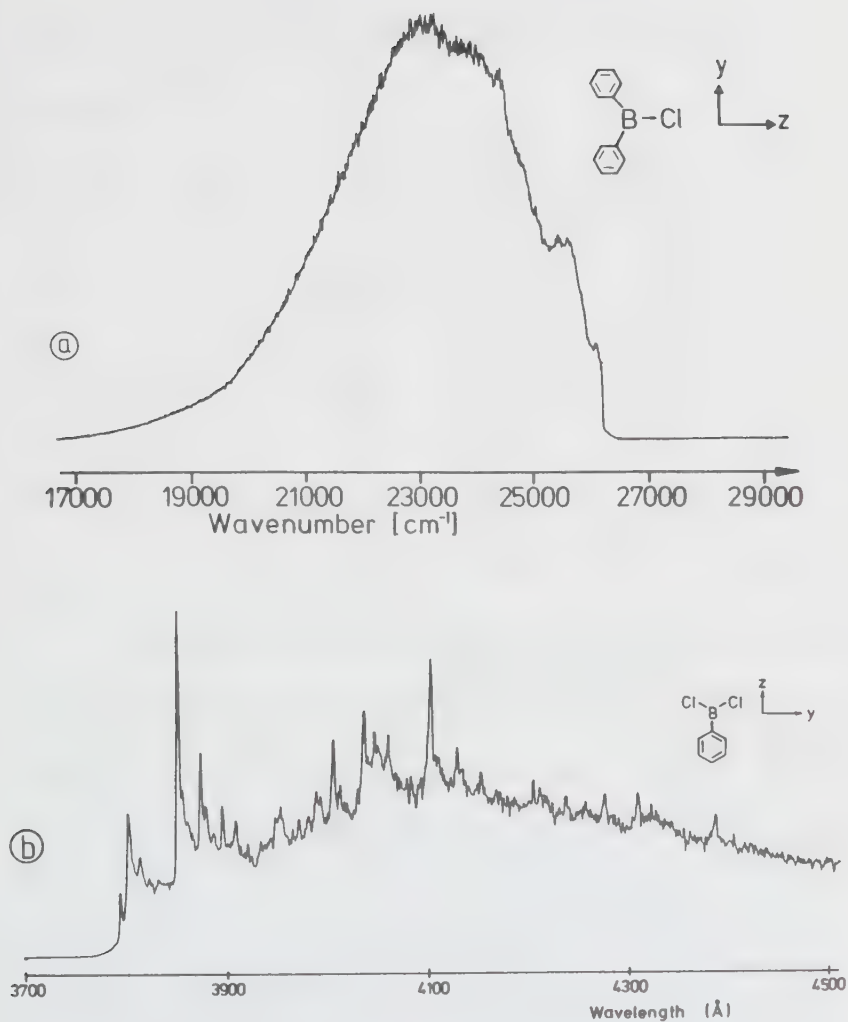


Abb. 7.4.: Phosphoreszenzspektren der Borverbindungen bei
 $T = 1.4 \text{ K}$:

a) BPh_2Cl in CH_2Cl_2 , b) BPhCl_2 in $n\text{-Hexan}$.

Tab. 7.2.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von BPh_3 in CH_2Cl_2 .

Inten- sität	λ_E [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Zuordnung
vw	382.4	26154		0-0
w	397.4	25166	988 (976)	ν_1
m	400.4	24974	1180 (1189)	ν_9
m	407.0	24568	1586 (1588)	ν_8
vs	427.7	23382	2772	$\nu_8+\nu_9$
vs	435.0	22990	3164	$2\nu_8$
s	454.5	22002	4152	$\nu_1+2\nu_8$
m	490.3	20396	5758	$\nu_1+3\nu_8$

Tab. 7.3.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von BPh_3 in n -Oktan.

Inten- sität	λ_E [nm]	Site	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\Delta\tilde{\nu}_1$ [cm^{-1}]	$\Delta\tilde{\nu}_2$ [cm^{-1}]	Zuordnung
vw	382.1	A	26171			0-0
w	389.0	B	25707			0-0
m	406.4	A	24606	1565 (1588)		ν_8
m	407.8	B	22521		1186 (1189)	ν_9
m	414.8	B	24108		1599 (1588)	ν_8
s	437.2	B	22873		2834	$\nu_8+\nu_9$
vs	467.0	B	21413		4294	$2\nu_8+\nu_9$
s	494.3	B	20230		5477	$2\nu_8+2\nu_9$
m	504.3	B	19830		5877	$3\nu_8+\nu_9$
m	525.5	B	19029		6678	$3\nu_8+2\nu_9$

Tab. 7.4.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums von BPh_2Cl in CH_2Cl_2 .

Intensität	λ_{E} [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Zuordnung
w	382.7	26128		0-0
m	389.6	25668	460 (400)	ν_{16}
m	392.4	25481	647 (631)	ν_6
m	398.1	25117	1011 (998)	ν_1
s	401.3	24920	1208 (1187)	ν_9
vs	407.4	24545	1583 (1593)	ν_8
vs	416.1	24035	2093	$\nu_{16} + \nu_8$
vs	434.6	23010	3118	$2\nu_8$

weiteren Schwingungen gefunden. Deshalb basiert die Schwingungsanalyse der jeweiligen Spektren in Tabellen 7.2. – 7.4. ausschließlich auf den folgenden Normalschwingungen des Benzols /112/: $\nu_1 = 992 \text{ cm}^{-1}$ (a_{1g}), $\nu_6 = 604 \text{ cm}^{-1}$ (e_{2g}), $\nu_8 = 1584 \text{ cm}^{-1}$ (e_{2g}), $\nu_9 = 1178 \text{ cm}^{-1}$ (e_{2g}) und $\nu_{16} = 404 \text{ cm}^{-1}$ (e_{2u}) (die Nummerierung entspricht – wie im Kapitel 6.6.3. – der von Wilson /113/ eingeführten Konvention). In Tabellen 7.2. – 7.4. sind die Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungen aus den IR-Analysen von BPh_3 /148/ bzw. BPh_2Cl /175/ in Klammern angefügt. Im Spektrum der BPh_3/n -Oktanprobe tritt neben der intensiven Site B mit $\lambda_{0-0} = 389 \text{ nm}$ eine weniger intensive Site A mit $\lambda_{0-0} = 382 \text{ nm}$ auf. Die Schwingungen der beiden Sites A bzw. B werden in Tabelle 7.3. mit ν bzw. ν' gekennzeichnet.

Infolge der Kombination der Normalschwingungen der zwei bzw. drei Benzolringe in BPh_3 bzw. in BPh_2Cl sollten die benzolischen Schwingungen dieser Moleküle zweifach bzw. dreifach aufgespalten sein /147,148/. Allerdings beträgt diese Aufspaltung je nach der Stärke der Kopplung über das Boratom nur ca. 20 cm^{-1} /148/, und kann wegen der großen inhomogenen Linienbreite der Phosphoreszenzbanden (ca. 400 cm^{-1}) in unseren Spektren nicht aufgelöst werden.

Im Gegensatz zu den anderen beiden Borverbindungen zeigt das Phosphoreszenzspektrum von BPhCl_2 (Abbildung 7.4.b) eine hochaufgelöste Struktur. Die Linienbreite beträgt ca. 20 cm^{-1} . Die hochaufgelöste Struktur rührt von dem Shpolskii-Effekt her /176,177/. Er tritt auf, wenn die Länge der n -Alkankette mit der Länge des gelösten (planaren) Moleküls übereinstimmt und das Gastmolekül durch Substitution der n -Alkane bevorzugte Orientierungen ("Sites") in der n -Alkanmatrix einnehmen kann. Bei der Verwendung von Shpolskii-Matrizen treten häufig mehrere solche Sites auf /178,179/, deren Phosphoreszenzspektren und ZFS-Parameter sich unterscheiden. Jedoch bewiesen die in verschiedenen Phosphoreszenzbanden gemessenen identischen ZFS-Parameter von BPhCl_2 , daß im Phosphoreszenzspektrum von BPhCl_2 nur eine einzige Site auftritt.

Die hochaufgelöste Struktur des Spektrums von BPhCl_2 ermöglicht eine wesentlich detailliertere Schwingungsanalyse als für BPh_3 und BPhCl_2 . Neben den charakteristischen Benzolschwingungen treten aufgrund des BCl_2 -Substituenten am Benzolring weitere Schwingungen auf. Die Zuordnung aller dieser Schwingungen konnte sehr genau mit Hilfe der IR- und Ramanuntersuchung des BPhCl_2 /180/ vorgenommen werden. Die Übereinstimmung zwischen unserer Schwingungsanalyse in Tabelle 7.5. und dieser Untersuchung ist ausgezeichnet. Die Differenzen betragen weniger als 11 cm^{-1} und sind somit kleiner als die Linienbreite der Phosphoreszenzbanden. Die Nummerierung und Symmetriezuordnung der

Tab. 7.5.: Schwingungsanalyse des Phosphoreszenzspektrums und relative strahlende Raten k_U^r von BPhCl_2 in n -Hexan.

Intensität	λ_E [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Zuordnung	k_y^r	k_z^r	k_x^r
w	379.5	26347		0-0	1.00	0.75	0.34
m	380.5	26285	62	Gitter	1.00	0.65	0.32
w	381.7	26199	148	$17a_2$	1.00	0.65	0.32
vs	385.3	25965	391	$16a_2$	1.00	0.77	0.34
s(sh)	385.8	25923	424				
vW	386.1	25900	447	$35b_1$			
m	387.6	25803	544	$34b_1(^11B)$	1.00	0.81	0.33
vW	388.1	25769	578	$34b_1(^10B)$			
w	389.8	25654	693	$33b_1$	1.00	0.85	0.40
vW	391.1	25570	777	$2x16a_2$	1.00	0.91	0.41
vW	392.2	25496	851	$15a_2$			
vW	395.1	25312	1035	$8a_1$			
vW	395.6	25277	1070	$2x34b_1$			
vW	396.1	25249	1098	$25b_2$			
vW	397.5	25157	1190	$7a_1$			
w	399.1	25051	1296	$23b_2$	1.00	0.85	0.39
m	400.8	24949	1398		0.87	1.00	0.41
vW	401.6	24903	1444	$21b_2$			
s	403.9	24756	1592	$20a_1/4b_2$	0.84	1.00	0.50
w	405.1	24688	1659	$20a_1/4b_2$ +Gitter	0.90	1.00	0.49
vW	406.4	24610	1737	$20a_1/4b_2+17a_2$			
s	410.7	24351	1997	$20a_1/4b_2+16a_2$			
m	413.1	24205	2142	$20a_1/4b_2+34b_1$			
vW	421.0	23752	2594	$20a_1/4b_2+34b_1+35b_1$			
vW	424.2	23572	2775	$20a_1/4b_2+3x16a_2$			
w	428.1	23359	2988	$20a_1/4b_2+1398$			
vW	431.6	23170	3177	$2x20a_1/4b_2$			
w	439.3	22762	3584	$2x20a_1/4b_2+16a_2$			

Schwingungen in Tabelle 7.5. entspricht daher der IR- und Ramanuntersuchung /180/. Als einzige Schwingung konnte die bei $\nu = 1398 \text{ cm}^{-1}$ nicht zugeordnet werden. Diese Schwingung wurde weder im IR- noch im Ramanspektrum beobachtet.

Im Falle der BPhCl_2/n -Hexanprobe wurde für die Aufnahme des Phosphoreszenzspektrums sowohl eine 200 W-Quecksilberhochdrucklampe als auch ein gepulster Laser verwendet. Wie für Berberinchlorid (vergleiche Kapitel 6.6.3.) führte auch hier die Verwendung eines Lasers als Lichtquelle zu keiner nennenswerten Linienverschmälerung der Phosphoreszenzbanden. Weiterhin resultierte aus der Variation der Laseranregungswellenlänge von 287 nm zu 292 nm keine Verschiebung der Phosphoreszenzbanden. Deshalb wird auf eine Gegenüberstellung der unter verschiedenen Anregungsbedingungen erhaltenen Spektren verzichtet und in Abbildung 7.4.b lediglich das nach Laseranregung mit $\lambda_A = 287 \text{ nm}$ beobachtete Spektrum vorgestellt. Analog dazu war auch die Linienbreite der ODMR-Übergänge für BPhCl_2 von der verwendeten Anregungslichtquelle unabhängig.

Die λ_{0-0} -Werte der Phosphoreszenzspektren der drei Borverbindungen wurden zu denen der Carbeniumionen in Tabelle 7.1. hinzugefügt.

7.2.3. Nullfeldaufspaltung

Die Nullfeldaufspaltung der Carbeniumionen $\text{CPh}_3\text{-mCl}_m^+$ und der Borverbindungen $\text{BPh}_3\text{-mCl}_m$ in CH_2Cl_2 bzw. in n -Alkan wurde mit Hilfe der cw-MIDP-Methode (Kapitel 3.1.) bestimmt. Bei allen Proben wurden jeweils zwei cw-MIDP-Signale detektiert. Entsprechend zu den Ausführungen im Kapitel 6.6.4. wurden diese Signale den beiden Übergängen $D + |E|$ bzw. $D - |E|$ zugeordnet und daraus die Nullfeldaufspaltung und die ZFS-Parameter bestimmt. Das illustriert Abbildung 7.5. am Beispiel der BPhCl_2/n -Hexanprobe. Analog dazu

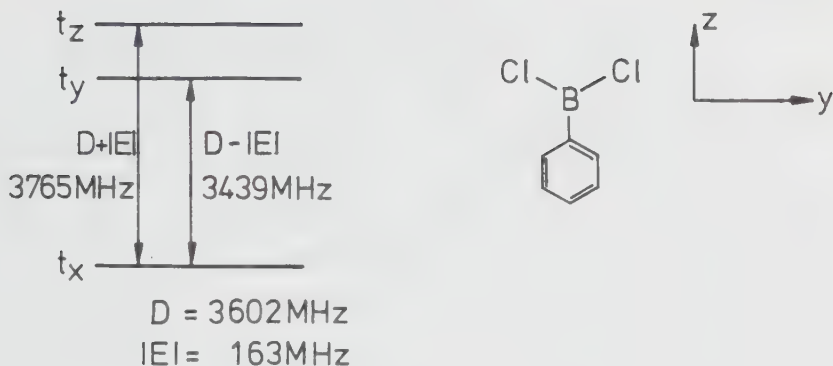


Abb. 7.5.: Nullfeldaufspaltung von BPhCl_2 in n -Hexan und magnetisches Achsensystem von BPhCl_2 (die Reihenfolge t_z , t_y ist willkürlich).

erfolgte die Bestimmung der D - und $|E|$ -Parameter der anderen Proben. Die so erhaltenen D - und $|E|$ -Parameter sind in Tabelle 7.6. für alle untersuchten Proben zusammengestellt. Für die BPh_3/n -Oktanprobe ergaben unsere cw-MIDP-Experimente zwei unterschiedliche ZFS-Aufspaltungen. Da im Phosphoreszenzspektrum dieser Probe zwei Sites A und B auftreten, wurden ihnen die zwei ZFS-Aufspaltungen zugeordnet. Analog zu vergleichbaren Fällen [34] wurde der Site A aufgrund ihrer kürzerwelligen 0-0 Bande die Aufspaltung mit dem größeren D -Wert zugeordnet (Tabelle 7.6.).

Lediglich für das CPh_3^+ -Ion sind Literaturdaten zugänglich, die einen Vergleich mit unseren Ergebnissen ermöglichen: Die aus einem ESR-Experiment für $\text{CPh}_3^+/\text{SO}_4^{2-}$ erhaltenen ZFS-Parameter ($D = 1893 \text{ MHz}$, $|E| = 331 \text{ MHz}$ [181]) stimmen recht gut mit unseren Messungen an $\text{CPh}_3^+/\text{SbCl}_6^-$ bzw. $\text{CPh}_3^+/\text{BF}_4^-$ überein.

Tab. 7.6.: Nullfeldaufspaltungsparameter D und $|E|$ (in MHz) der Carbenium- und Borverbindungen in CH_2Cl_2 bzw. n -Alkan.

Carbeniumverbindung	D	$ E $	Borverbindung	D	$ E $
$\text{CPh}_3^+/\text{SbCl}_6^- (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	1965	434	$\text{BPh}_3 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	2912	242
$\text{CPh}_3^+/\text{BF}_4^- (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	1975	525	$\text{BPh}_3(n\text{-Oktan, Site A})$	3108	258
$\text{CPh}_2\text{Cl}^+/\text{SbCl}_6^- (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	2044	394	$\text{BPh}_2\text{Cl} (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	3089	305
$\text{CPhCl}_2^+/\text{SbCl}_6^- (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	2714	504	$\text{BPhCl}_2(n\text{-Hexan})$	3602	163

Die in Abbildung 7.5. festgelegte Reihenfolge der Nullfeldniveaus wird nicht nur für das BPhCl_2 , sondern auch für alle anderen $\text{XPh}_3 - \text{mCl}_m$ -Proben angenommen. Sie folgt aus der Definition des magnetischen Achsensystems dieser Verbindungen in Abbildungen 7.2. – 7.4. und den entsprechenden Formeln (2.4.) und (2.5.) für die D - und $|E|$ -Parameter. (Um eine gleichlautende energetische Reihenfolge der drei Nullfeldniveaus t_x , t_y und t_z für alle Moleküle zu erhalten, wurde für die beiden Moleküle XPh_3 die x -Achse – und nicht wie sonst üblich die z -Achse – in Richtung der höchstzähligen Symmetrieachse C_3 gelegt.) Wir gehen davon aus, daß trotz gewisser Abweichung der Moleküle BPh_3 , BPh_2Cl bzw. CPh_3^+ , CPh_2Cl^+ von der planaren Geometrie, die für planare Aromaten gültige Annahme $D > 0$ (siehe Kapitel 2.2.) auch für alle hier untersuchten Moleküle zutrifft. Das ist berechtigt, da trotz dieser Abweichung alle untersuchten $\text{XPh}_3 - \text{mCl}_m$ -Moleküle die für planare Aromaten typische Separation der in-plane und out-of-plane Raten aufweisen (vergleiche Kapitel 7.4.5.). Somit ist das energetisch tiefste Niveau dem t_x -Niveau zuzuordnen (Abb. 7.5.). Wie im Kapitel 6.6.4. wurde die energetische Reihenfolge der beiden t_z - und t_y -Niveaus der Übersichtlichkeit halber willkürlich festgelegt, da

das Vorzeichen von E nicht bestimmt wurde.

Es sollte erwähnt werden, daß trotz intensiver Bemühungen bei keiner der untersuchten Proben ein eindeutiger Nachweis einer NQR – Aufspaltung der Elektronenspinübergänge gelungen ist. Da nämlich alle Verbindungen – außer CPh_3^+ – Kerne mit $I > 1/2$ enthalten (^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{11}B , $I = 3/2$), sollten bei einer hohen MW – Leistung zusätzliche "verbotene" simultane Kern – und Elektronenspinübergänge eine NQR – Aufspaltung der cw – MIDP – Signale verursachen /182/. Allerdings beträgt die Kernquadrupolkoppelkonstante (im S_0 Zustand) beispielsweise des ^{35}Cl im BPh_2Cl /37.4/ MHz /183/ und die des ^{11}B in BCl_3 /2.3/ MHz /184/, so daß eine NQR – Aufspaltung der cw – MIDP – Signale je nach der Art des Kernes von "nur" ungefähr 2 MHz bzw. 34 MHz (bezogen auf die mittlere Frequenz des reinen Elektronenspinübergangs) zu erwarten ist. Verständlicherweise konnte(n) diese Aufspaltung(en) in unseren Experimenten nicht aufgelöst werden, weil die Linienbreite der cw – MIDP – Signale sowohl für die Carbenium – (Linienbreite ca. 150 MHz – 200 MHz) als auch für die Borverbindungen (ca. 50 MHz – 100 MHz) größer ist als die zu erwartende NQR – Aufspaltung. Auf die Existenz der "verbotenen" Übergänge in unseren Proben deutete lediglich die beobachtete Verschiebung des Intensitätsmaximums der cw – MIDP – Signale bei Erhöhung der MW – Leistung hin. Jedoch läßt sich alleine aus dieser Verschiebung keine genaue Bestimmung der Kernquadrupolkoppelkonstanten vornehmen. Deshalb werden die beobachteten Verschiebungen hier nicht weiter berücksichtigt.

7.2.4. Gesamtdesaktivierungsraten

In Tabelle 7.7. sind die Gesamtdesaktivierungsraten k_d der Verbindungen $\text{XPh}_3 - \text{mCl}_m$ in den jeweiligen Lösungsmitteln zusammengestellt. Die Raten wurden entsprechend der energetischen Reihenfolge der Nullfeldniveaus in Abbildung 7.5. indiziert. Mit einer Ausnahme wurden die Raten aller Proben

Tab. 7.7.: Gesamtdesaktivierungsraten k_U der Carbenium- und Borverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Verbindung (Lösungsmittel)	$k_z [s^{-1}]$	$k_y [s^{-1}]$	$k_x [s^{-1}]$
$CPh_3^+/SbCl_6^-$ (CH_2Cl_2)	20.86	11.76	3.45
CPh_3^+/BF_4^- (CH_2Cl_2)	-	12.50	-
$CPh_2Cl^+/SbCl_6^-$ (CH_2Cl_2)	14.38	24.40	2.93
$CPhCl_2^+/SbCl_6^-$ (CH_2Cl_2)	17.22	33.74	3.14
BPh_3 (CH_2Cl_2)	15.39	13.70	1.28
BPh_3 (n-Oktan)	8.56	10.35	0.48
BPh_2Cl (CH_2Cl_2)	10.00	11.11	0.96
$BPhCl_2$ (n-Hexan)	3.98	4.09	0.40
PBC (n-Hexan) ^{a)}	0.33	0.22	0.085

a) Aus Literaturangabe /47/.

mit den im Kapitel 3.2. beschriebenen MIDP-Methoden bestimmt. Aufgrund des schlechten Signal/Rauschverhältnisses konnten die Raten der Probe CPh_3^+/BF_4^- nicht mit diesen Methoden bestimmt werden. Es wurden deshalb

mit Hilfe der Phosphoreszenzzerfallskurve (siehe Kapitel 6.6.5.) zwei Raten k_1 und k_2 ermittelt, die nicht so genau sind wie die der anderen Proben. Aus Gründen, die im Kapitel 7.4.5. diskutiert werden, enthält Tabelle 7.7. zusätzlich die Raten der n -Oktanprobe des 1-Phenyl-1-Boracyclohexan (PBC) /47/.

Im Falle der PhBCl_2/n -Hexanprobe wurde ein Experiment durchgeführt, das eine Abschätzung der SLR erlaubt. Dazu wurde die Temperaturabhängigkeit der langsamsten Rate k_x aufgenommen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 7.6.

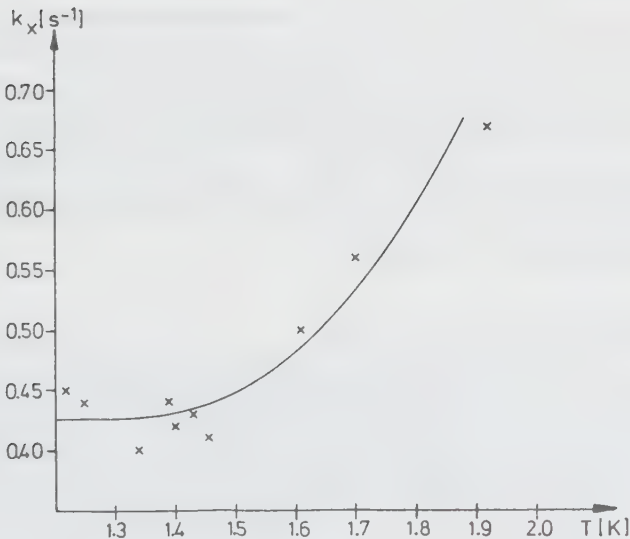


Abb. 7.6.: Die Desaktivierungsrate k_x von BPhCl_2 in n -Hexan als Funktion der Temperatur.

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß unterhalb 1.4 K die Rate k_x praktisch konstant ist. Damit ist in unserem Meßbereich ($T < 1.4$ K) die stark temperaturabhängige SLR nicht nur gegenüber k_x , sondern selbstverständlich auch gegenüber den schnelleren Raten k_y bzw. k_z vernachlässigbar klein. Deshalb entsprechen die für BPhCl_2 bestimmten Raten den "wahren" Raten der isolierten Nullfeldniveaus. Die vernachlässigbar kleine SLR in unserem Meßbereich zeigt weiterhin, daß die Bestimmung der relativen strahlenden Raten von BPhCl_2 (nächstes Kapitel) zuverlässige Ergebnisse lieferte.

7.2.5. Relative strahlenden Raten

Aufgrund der hochaufgelösten Struktur des Phosphoreszenzspektrums von BPhCl_2 war bei diesem Molekül die Bestimmung der relativen strahlenden Raten k_{ij}^r in verschiedenen Schwingungsbanden möglich. Die Raten k_{ij}^r wurden nach der im Kapitel 3.2.3. beschriebenen Methode bestimmt und zu der Schwingungsanalyse von BPhCl_2 in Tabelle 7.5. hinzugefügt (Spalte 5 – 7). Die Indizierung der Raten entspricht der energetischen Reihenfolge der Nullfeldniveaus in Abbildung 7.5.

7.3. Ergebnisse der MO-Rechnung

Wegen der Größe der uns interessierenden Verbindungen konnte keine ab initio Methode angewendet werden. Deshalb wurde eine semiempirische Näherung benutzt, die auf der anderen Seite die Interpretation der numerischen Ergebnisse erleichtert. Die Wellenfunktionen des Grundzustandes S_0 bzw. der Triplettzustände wurden aus einer π -SCF-Rechnung mit anschließender Konfigurationswechselwirkung (CI) zwischen allen einfach angeregten Zuständen erhalten. Die Werte der dabei verwendeten Coreenergien, Resonanzintegrale und Einzentren-Coulombintegrale sind in Tabelle 7.8. zusammengestellt und entsprechen den Literaturangaben /164–166,185/. Die Berechnung der Zwei-

Tab. 7.8.: Verwendete Parameter für die π -SCF-Rechnung:
Coreenergien U , Einzentren-Coulombintegrale γ , Resonanzintegrale β und Bindungslängen r .

Atom	U [eV]	γ [eV]	β [eV]	Bindung	r [pm]
C	-11.16	9.76	-2.33	C-C	140
B	-1.06	5.97	-2.09	C-Ph	146 a)
Cl	-23.40	10.04	-1.22	B-C	157.7 b)
			-1.22	B-Cl	174 c)
			-1.22	C-Cl	172 d)

a) Vergleiche Röntgenstrukturanalyse /187/ von $\text{CPh}_3^+/\text{ClO}_4^-$.

b) Mittlerer Wert in Röntgenstrukturanalyse /187/ von BPh_3 .

c) Vgl. Lit. /188/.

d) Mittlerer Wert der Bindungslänge in CCl_4 und PhCl , vgl. Lit. /188/.

zentren-Coulombintegrale erfolgte nach der Mataga-Nishimoto-Formel /186/. Die Verdrillung der Phenylringe bezüglich der X-C-Ebene des sp^2 -hybridisierten Zentralatoms X wurde durch den Faktor $\cos\theta$ bei der Berechnung der entsprechenden Resonanzintegrale berücksichtigt; wobei θ den Verdrillungswinkel repräsentiert.

Unsere Rechnung wurde mit idealisierten Geometrien der Verbindungen $\text{XPh}_{3-m}\text{Cl}_m$ durchgeführt; d.h. mit planaren Phenylringen und den in Tabelle 7.8. angegebenen Bindungslängen. Ausgehend von

Röntgenstrukturanalysen von BPh_3 bzw. $\text{CPh}_3^+/\text{ClO}_4^-$ [187] verwendeten wir sowohl für diese beiden Substanzen als auch für BPh_2Cl bzw. CPh_2Cl^+ einen Verdrillungswinkel θ von 30° bzw. 32° . Für das isoelektronische Paar XPh_2Cl wurden die Rechnungen mit dem Winkel $\theta = 5^\circ$ wiederholt. Obwohl für die Verbindungen BPhCl_2 und CPhCl_2^+ keine Strukturanalysen zugänglich sind, wurde bei ihnen eine planare Geometrie angenommen. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tabelle 7.9. für alle Moleküle $\text{XPh}_{3-m}\text{Cl}_m$ zusammengestellt. Die q_{X}^0 - bzw. $q_{\text{XCl}_m}^0$ -Werte in Tabelle 7.9. repräsentieren die Nettoladungsdichten des X-Atoms bzw. der XCl_m -Gruppe der Moleküle im Grundzustand S_0 (negatives Vorzeichen bedeutet einen Überschuß an Elektronendichte). Die q_{X} - und q_{XCl_m} -Werte repräsentieren die entsprechenden Nettoladungsdichten im Triplettzustand T_i . Mit dem Symbol T ist die Triplettanregungsenergie des $(\text{S}_0 - \text{T}_1)$ -Übergangs gekennzeichnet. Die Triplettzustände T_i wurden hinsichtlich der jeweils dominierenden Konfiguration $\Phi_i \rightarrow \Phi_k$ analysiert; wobei $\Phi_i \rightarrow \Phi_k$ einem Einelektronenübergang aus einem besetzten Orbital Φ_i in ein unbesetztes Orbital Φ_k entspricht. Die x- bzw. y-Werte in Tabelle 7.9. repräsentieren den prozentuellen Anteil der CT-Anregung aus der XCl_m - bzw. in die XCl_m -Gruppe.

Obwohl die berechneten T-Werte ungefähr um 0.3 eV – 0.4 eV kleiner sind als die experimentell bestimmten λ_{0-0} -Werte, geben sie den gefundenen Unterschied zwischen den beiden Reihen $\text{BPh}_{3-m}\text{Cl}_m$ und $\text{CPh}_{3-m}\text{Cl}_m^+$ korrekt wieder; d.h. (fast) konstante T-Werte für die Bormoleküle (abgesehen von der kleinen Verschiebung der 0-0 Bande der Site B von BPh_3 in n-Oktan) und Variation der T-Werte für die Carbeniumionen. Aus Tabelle 7.9. erkennt man weiterhin, daß sowohl die T-Werte als auch die anderen Eigenschaften der Grund- bzw. Triplettzustände keine signifikante Änderung bei Variation des Verdrillungswinkels θ zeigen. Somit können unsere theoretischen Ergebnisse keinen Beitrag zu der häufig diskutierten Frage nach der räumlichen

Verbindung	T [eV]	T _{exp} [eV] a)	$\phi_i \rightarrow \phi_k$	[%]	x [%]	y [%]	q_X^0	$q_{XCl_m}^0$	q_X	q_{XCl_m}
b)										
BPh ₃	2.8	3.2	9 → 10	(14.9)	0.4	7.1	-0.07	-0.14		
	2.8		8 → 10	(14.9)	0.4	7.1		-0.14		
	2.8		9 → 14	(15.5)	0.5	6.2		-0.13		
			8 → 15	(15.5)						
b)										
BPh ₂ Cl	2.8	3.2	7 → 8	(24.6)	1.4	8.7	-0.08	-0.16	-0.04	-0.12
	2.8		7 → 11	(23.2)	1.5	8.1		-0.16		-0.11
c)										
BPh ₂ Cl	2.8	3.2	7 → 8	(25.8)	1.4	9.3	-0.09	-0.18	-0.05	-0.13
	2.8		7 → 11	(23.2)	1.6	8.4		-0.17		-0.12
d)										
BPhCl ₂	2.8	3.2	5 → 7	(44.8)	3.8	12.7	-0.10	-0.22	-0.03	-0.12
			4 → 6	(44.8)						
d)										
CPh ₃ ⁺	2.0	2.3	9 → 10	(83.1)	0.3	40.1	+0.35	-0.04		
	2.0		8 → 10	(83.1)	0.3	40.1		-0.04		
d)										
CPh ₂ Cl ⁺	1.9	2.2	7 → 8	(87.0)	0.9	51.5	+0.40	-0.06	+0.52	+0.02
c)										
CPh ₂ Cl ⁺	2.0	2.2	7 → 8	(86.4)	1.0	44.5	+0.36	-0.04	+0.47	+0.03
d)										
CPhCl ₂ ⁺	2.1	2.5	5 → 6	(94.1)	0.4	62.9	+0.43	-0.09	+0.68	+0.05

a) Berechnet aus λ_{0-0} -Werten in Tab. 7.1. b) Verdrehungswinkel $\Theta = 30^\circ$. c) $\Theta = 5^\circ$. d) $\Theta = 32^\circ$.

Tab. 7.9.: Daten für die niedersten Triplettzustände von XPh_3-mCl_m , die aus der MO-Rechnung erhalten wurden. T ist die Triplettanregungsenergie, T_{exp} ist der entsprechende experimentelle Wert. Die Analyse der Triplettwellenfunktionen wurde hinsichtlich x (Anregung aus der XCl_m-Gruppe), y (Anregung in die XCl_m-Gruppe) und der dominierenden Konfiguration ($\phi_i \rightarrow \phi_k$) durchgeführt. Die letzten Spalten enthalten die Nettoladungsdichten q_X^0 , $q_{XCl_m}^0$, q_X und q_{XCl_m} für die Singulettgrundzustände S_0 und angeregte Triplettzustände T_i .

Anordnung der Phenylringe in diesen Verbindungen leisten.

Der niederste Triplettzustand von BPh_2Cl , BPhCl_2 bzw. CPh_3^+ ist zweifach und der von BPh_3 dreifach entartet. Es entzieht sich unserer Kenntnis, welcher dieser entarteten Zustände den niedersten T_1 Zustand in einer eingefrorenen Lösung darstellt – d.h. welcher der Zustände durch Symmetrierniedrigung und Kristallfeldeffekte in unseren Proben bei $T < 1.4 \text{ K}$ jeweils am meisten stabilisiert wird. Jedoch ist diese Tatsache für unsere Diskussion im folgenden Kapitel ohne Belang, da alle entarteten Zustände sehr ähnliche T_1 Eigenschaften aufweisen (siehe Tabelle 7.9.). Das trifft auch für die ZFS – Parameter zu, weil keine Kopplung zwischen den entarteten Zuständen stattfinden kann [189].

7.4. Diskussion der Ergebnisse

Die Erhöhung der Elektronendichte des Zentralatoms X im S_0 Zustand der Verbindungen $\text{XPh}_{3-m}\text{Cl}_m$ infolge des intramolekularen CT ist bereits aus den berechneten Ladungsdichten q_X^0 in Tabelle 7.9. erkennbar. In Übereinstimmung mit den für einige dieser Verbindungen berechneten Ladungsdichten [162,164 – 167] zeigen auch unsere q_X^0 – Werte, daß der CT im S_0 Zustand bei den Carbeniumionen (CT beträgt ca. 0.4 der Elementarladung) wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei den Borverbindungen (ca. 0.1 der Elementarladung).

Der starke CT im T_1 Zustand der Carbeniumionen $\text{CPh}_{3-m}\text{Cl}_m^+$ folgt unmittelbar aus den leicht negativen Ladungsdichten q_X in Tabelle 7.9. Damit wird beim Übergang vom S_0 in den T_1 Zustand formal mehr als ein Elektron auf das Zentralatom C^+ übertragen. Auf der anderen Seite zeigen die wenig verschiedenen q_X^0 – und q_X – Werte der Bormoleküle, daß bei ihnen beim Übergang vom S_0 in den T_1 Zustand keine signifikante Erhöhung des CT stattfindet. Somit deutet bereits die Betrachtung der Ladungsdichten auf einen sehr unterschiedlichen CT – Charakter des T_1 Zustandes der isoelektronischen Verbindungen hin.

Im Prinzip existieren vier verschiedene Anregungstypen, die im wesentlichen zum T_1 Zustand der untersuchten Moleküle beitragen:

- a) Anregung innerhalb der Phenylringe (Intraring – Anregung).
- b) Anregung zwischen den verschiedenen Phenylringen (Interring – Anregung).
- c) Charge – Transfer – Anregung $\text{Ph}_3 - m \rightarrow \text{XCl}_m$.
- d) Umgekehrte Charge – Transfer – Anregung $\text{XCl}_m \rightarrow \text{Ph}_3 - m$.

Erste Informationen hinsichtlich des Beitrags der Anregungstypen c) und d) zum T_1 Zustand liefern die y - und x -Werte in Tabelle 7.9. Die x -Werte sind für alle Verbindungen sehr klein. Somit ist der Beitrag der Anregung $\text{XCl}_m \rightarrow \text{Ph}_3 - m$ (umgekehrter CT) für alle untersuchten Molekülen vernachlässigbar klein. Auf der anderen Seite ist die CT – Anregung in die XCl_m – Gruppe (y -Werte) für die Bormoleküle signifikant (6 – 13 %) und sogar beträchtlich für die Carbeniumionen (40 – 63 %). Neben den Ladungsdichten zeigen also auch die y -Werte, daß der CT – Charakter des T_1 Zustandes für die Carbeniumionen wesentlich stärker ausgeprägt ist als für die Bormoleküle. In den folgenden Kapiteln wird demonstriert, wie man mit Hilfe der x - bzw. y -Werte und der Analyse der Wellenfunktion die Beiträge aller vier Anregungstypen zum T_1 Zustand genau ermitteln kann.

In der vorliegenden Untersuchung wollen wir vor allem den CT – Charakter des T_1 Zustandes der Carbenium – und Borverbindungen ermitteln und vergleichen, d.h. wir wollen feststellen, ob die T_1 Wellenfunktion hauptsächlich auf dem (den) Phenylring(en) lokalisiert, oder über das ganze Molekül delokalisiert ist. Genaue Informationen über die Lokalisierung bzw. Delokalisierung der T_1 Wellenfunktion liefern unsere experimentellen (Phosphoreszenzspektren und D – Parameter) und theoretischen (prozentuelle Beiträge der CT – , Intraring – und Interring – Anregung zum T_1 Zustand) Ergebnisse. Da wir insbesondere an den Unterschieden und

Gemeinsamkeiten des T_1 Charakters der isoelektronischen Moleküle interessiert sind, erfolgt zunächst ein Vergleich der jeweiligen Paare. Anschließend wird die Variation des T_1 Charakters innerhalb der beiden Reihen $CPh_3 - mCl_m^+$ und $BPh_3 - mCl_m$ diskutiert (Kapitel 7.4.4.). Der Vergleich der Gesamtdesaktivierungsraten aller untersuchten Proben wird im Kapitel 7.4.5. durchgeführt.

Die nur für die $BPhCl_2/n$ -Hexanprobe bestimmten relativen strahlenden Raten, deuten auf eine Drehung des magnetischen Achsensystems im T_1 Zustand dieses Moleküls hin. Das wird im Kapitel 7.4.6. erläutert.

7.4.1. Vergleich zwischen CPh_3^+ und BPh_3

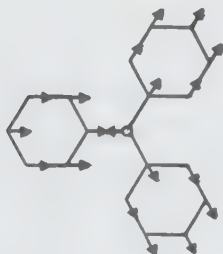
Bevor wir uns den experimentellen und theoretischen Ergebnissen zuwenden, sind einige Anmerkungen zur Geometrie von CPh_3^+ und BPh_3 erforderlich. Im Vordergrund aller Untersuchungen, die sich mit der Geometrie von XPh_3 beschäftigen /147,148,162,170,187,190 – 192/, steht die Frage nach der Orientierung der Phenylringe. Auf der einen Seite ermöglicht eine planare Anordnung der Phenylringe eine "ideale" Konjugation zwischen dem p_π -Orbital des X-Atoms und dem π -System der Phenylringe. Auf der anderen Seite ist jedoch eine solche Anordnung wegen der sterischen Hinderung zwischen den Phenylringen nicht möglich /162/. Die Gleichgewichtsgeometrie stellt somit ein Kompromiß zwischen sterischen und konjugativen Effekten dar /162,192/.

Verschiedenen Untersuchungen zufolge sind bei beiden Verbindungen alle drei Phenylringe gleichsinnig aus der Ebene des sp^2 -hybridisierten X-Atoms gedreht /162,187,190 – 192/ (Verdrillungswinkel θ je nach Untersuchung ca. 30° – 45°). Ausgehend von dieser Geometrie sind die beiden Moleküle XPh_3 der D_3 -Symmetriegruppe zuzuordnen und ihr T_1 Zustand besitzt in erster Näherung (vergleiche dazu die später folgende Diskussion der /E/-Parameter) 3E -Ortssymmetrie /164,181/. Diese Zuordnung des T_1 Zustandes wird im Falle des BPh_3 durch die recht gute

Übereinstimmung zwischen dem experimentell bestimmten λ_{0-0} -Wert (382 – 389 nm) und der berechneten (T_1-S_0)-Übergangsenergie des 3E Zustandes von BPh_3 ($\lambda_{0-0} = 371 \text{ nm} / 164/$) bestätigt.

Erste Hinweise auf einen sehr unterschiedlichen CT-Charakter des T_1 Zustandes von CPh_3^+ und BPh_3 liefert der Vergleich ihrer Phosphoreszenzspektren und D-Parameter.

Das Spektrum von CPh_3^+ weist eine intensive 0-0 Bande und eine schwache Schwingungsbande auf. Die sehr intensive 0-0 Bande läßt sich verstehen, wenn man eine Delokalisierung der T_1 Wellenfunktion über das ganze CPh_3^+ -Molekül annimmt. Nur dann wird die strahlende Desaktivierung des T_1 Zustandes durch die Symmetrie des ganzen Moleküls (D_3) und nicht durch die lokale Symmetrie der Benzolringe bestimmt. Mit Hilfe der gruppentheoretischen Analyse für die strahlende Desaktivierung eines Moleküls der D_3 -Symmetriegruppe kann man zeigen, daß die Matrixelemente der direkten SOC für alle drei Nullfeldniveaus eines 3E Zustandes von Null verschieden sind. Somit tragen alle drei Nullfeldniveaus zur Intensität der 0-0 Bande bei. Daraus resultiert – wie im Falle des CPh_3^+ beobachtet – eine sehr intensive 0-0 Bande.



v_3 -Schwingung

Abb. 7.7.: $C^+ - Ph$ Streckschwingung von CPh_3^+ /148/.

Weiterhin treten im Spektrum des $\text{CPh}\ddot{3}$ keine typischen Benzolschwingungen auf, sondern lediglich eine bei 1369 cm^{-1} . Entsprechend zur IR-Untersuchung des $\text{CPh}\ddot{3}/\text{BF}_4^-$ /148/ ordnen wir diese Schwingung der in Abbildung 7.7. dargestellten $\text{C}^+ - \text{Ph}$ -Streckschwingung ν_3 zu.

Offensichtlich ist also die strahlende Desaktivierung des T_1 Zustandes von $\text{CPh}\ddot{3}$ durch das ganze Molekül bestimmt. Das ist gleichbedeutend mit einer Delokalisierung der Triplettelektronen über das ganze Molekül. Der beträchtliche CT-Charakter des T_1 Zustandes von $\text{CPh}\ddot{3}$ wird durch die breiten Phosphoreszenzbanden bestätigt, da solche Banden aus einer starken Elektron-Phononankopplung resultieren, die normalerweise starke CT-Übergänge begleitet /193/. Eine Lokalisierung des T_1 Zustandes auf den Benzolringen kann bei $\text{CPh}\ddot{3}$ ausgeschlossen werden, da in diesem Falle ein dem Benzol analoges Phosphoreszenzspektrum resultieren müßte: d.h. eine schwache 0-0 Bande und ein durch e_{2g} -Schwingungen induziertes Spektrum /120/ (siehe Kapitel 6.7.1.).

Im Gegensatz zu $\text{CPh}\ddot{3}$ zeigt das Phosphoreszenzspektrum von BPh_3 in CH_2Cl_2 bzw. in n -Oktan genau diese, für Benzol bzw. substituierte Benzole wie z.B. Toluol /194/ und PBC /47/ charakteristischen Merkmale (eine sehr schwache 0-0 Bande und eine Dominanz der Schwingungsstruktur durch benzolische e_{2g} -Schwingungen). Sowohl in Toluol als auch in PBC – das einem monobor-substituierten Benzol entspricht – modifiziert die CH_3 -Gruppe bzw. der Borsubstituent die Triplettelektronenverteilung des Benzolrings. Das führt zu einer Symmetrierniedrigung des benzolischen T_1 Zustandes. Daraus resultiert für beide Verbindungen eine (in Benzol verbotene) 0-0 Bande mittlerer Intensität /47,194/. Jedoch verweist die Dominanz von benzolischen e_{2g} -Schwingungen im Spektrum von Toluol und PBC auf einen vornehmlich benzolischen Charakter ihres T_1 Zustandes.

Die gemeinsamen Charakteristika der Phosphoreszenzspektren von BPh_3 und PBC zeigen, daß das PBC-Molekül als molekulare Untereinheit von BPh_3 betrachtet werden kann. Somit entspricht die strahlende Desaktivierung des T_1 Zustandes von BPh_3 der eines monobor-substituierten Benzols. Dieses Ergebnis deutet auf einen benzolähnlichen lokalisierten T_1 Zustand des BPh_3 hin.

Insgesamt folgt aus dem Vergleich der Spektren von CPh_3^+ bzw. BPh_3 mit dem von Benzol, Toluol und PBC ein geringer CT-Charakter des T_1 Zustandes für BPh_3 und ein starker für CPh_3^+ .

Weitere Informationen über den CT-Charakter des T_1 Zustandes des isoelektronischen Paares XPh_3 liefern die D-Parameter. Im Kapitel 2.2. und 6.7.2. wurde dargelegt, daß der D-Wert bei aromatischen Molekülen ein empfindliches Maß für die Delokalisierung der Triplettelektronen darstellt. Das gilt auch für XPh_3 . Allerdings wird der D-Wert bei diesen beiden Verbindungen – im Gegensatz zu planaren Aromaten – infolge der Torsion der Phenylringe nicht nur durch den mittleren Abstand r der Triplettelektronen, sondern auch wesentlich durch seine x-Komponente bestimmt. Trotzdem deutet die große Differenz zwischen den D-Werten von CPh_3^+ und BPh_3 (Tabelle 7.6.) auf eine sehr unterschiedliche Elektronenverteilung in ihrem T_1 Zustand hin. Während der D-Wert von BPh_3 dem der substituierten Benzole (D liegt ungefähr zwischen 3000 und 4000 MHz /47,126,195–197/ entspricht, ist der D-Wert von CPh_3^+ gegenüber diesen Molekülen deutlich erniedrigt. Somit zeigen auch die D-Werte, daß die Triplettelektronen in BPh_3 hauptsächlich auf den Benzolringen lokalisiert und in CPh_3^+ über das ganze Molekül delokalisiert sind.

Insgesamt folgt also aus den experimentellen Ergebnissen für CPh_3^+ eine Delokalisierung der T_1 Wellenfunktion über das ganze Molekül und für BPh_3 ein lokalisierte benzolähnlicher T_1 Zustand.

Wie bereits erwähnt, weist der T_1 Zustand der beiden Moleküle XPh_3 (D_3 -Punktgruppe) eine 3E -Ortssymmetrie auf. Daraus sollte eine axialsymmetrische Triplettelektronenverteilung und folglich $E = 0$ resultieren (siehe Formel (2.5.)). Jedoch schließen die von Null verschiedenen $|E|$ -Werte aller XPh_3 -Proben in Tabelle 7.6. eine solche trigonale Symmetrie aus. Somit muß bei diesen Molekülen beim Übergang in ihren T_1 Zustand eine Erniedrigung der D_3 -Symmetrie erfolgen. In Übereinstimmung mit unseren Messungen ergab auch die ESR-Untersuchung von $CPh_3/(SO_4^{2-})_{1/2}$ $|E| \neq 0$ /181/. Die Autoren erklärten die Symmetrierniedrigung im T_1 Zustand mit der Jahn-Teller Instabilität dieses entarteten 3E Zustandes von CPh_3 . Die Abweichung der Triplettelektronenverteilung von der Axialsymmetrie in CPh_3 ist danach auf die Jahn-Teller Kopplung zurückzuführen, die eine Verzerrung des Moleküls verursacht /181/. Rein formal kann der von Null verschiedene E -Wert im T_1 Zustand von BPh_3 analog zu CPh_3 erklärt werden: d.h. mit der Jahn-Teller Instabilität seines 3E Zustandes. Allerdings muß man bedenken, daß die Ortssymmetrie des T_1 Zustandes von BPh_3 wegen des geringen CT nicht unbedingt durch das ganze Molekül, sondern eventuell durch ein substituiertes Benzolfragment bestimmt wird. In diesem Fall würde $|E| \neq 0$ unmittelbar aus der C_{2v} -Symmetriegruppe (keine Axialsymmetrie mehr) eines solchen Fragments folgen.

In der bisherigen Diskussion wurde der mögliche Einfluß des Lösungsmittels bzw. des Gegenions auf die Phosphoreszenzspektren und ZFS-Parameter außer Acht gelassen. Aus Kapitel 7.1.2. folgt, daß bei den CH_2Cl_2 -Proben eine eventuelle Bildung eines intermolekularen CT-Komplexes berücksichtigt werden muß, die den intramolekularen CT verhindern würde. Jedoch deuten bereits die UV-Spektren aller CH_2Cl_2 -Proben auf eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen den CH_2Cl_2 und gelösten Molekülen hin: Während eine starke Wechselwirkung zwischen

Lösungsmittelmolekülen (z.B. CH_3CN) und diesen Elektronenmangel-Verbindungen das Verschwinden der (intramolekularen) CT-Absorptionsbanden bedingt /147,149–151,161/, sind in den UV-Spektren aller $\text{XPh}_3\text{-mCl}_m/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Proben diese Banden vorhanden. Den geringen Einfluß der CH_2Cl_2 -Moleküle auf den CT-Charakter des T_1 Zustandes von BPh_3 zeigen eindeutig die fast identischen Phosphoreszenzspektren und ZFS-Parameter seiner CH_2Cl_2 - und n-Oktan-Probe. Entsprechend dazu nehmen wir an, daß auch bei allen anderen untersuchten CH_2Cl_2 -Proben der Lösungsmiteinfluß sowohl im S_1 als auch im T_1 Zustand sehr gering ist. Lediglich der Vergleich der Gesamtdeaktivierungsraten (vergleiche Kapitel 7.4.5.) – die normalerweise sehr empfindlich auf die Existenz von Schweratomen reagieren /1/ – weist auf eine Wechselwirkung zwischen CH_2Cl_2 und den gelösten Molekülen hin.

Der Einfluß des Gegenions auf die Propellerstruktur und somit auf die elektronischen Eigenschaften von CPh_3^+ hängt vom Abstand der beiden Ionen in der (in unseren Proben eingefrorenen) Lösung ab /154,198/. Da einige Untersuchungen auf das Vorliegen einer lockeren Ionenpaarbindung und somit kurzen Abstand hindeuten /172,198–200/, sollten die Eigenschaften von CPh_3^+ von der Art des Gegenions abhängen. Entgegen dieser Erwartung sind die UV-Spektren von CPh_3^+ für verschiedene Gegenionen identisch /173,201/. Entsprechend dazu besteht zwischen den Phosphoreszenzspektren bzw. den D-Parametern von $\text{CPh}_3^+/\text{SbCl}_6^-$ und $\text{CPh}_3^+/\text{BF}_4^-$ kein signifikanter Unterschied (vergleiche Tabelle 7.6.). Offensichtlich ist der Einfluß des Gegenions auf die T_1 Eigenschaften von CPh_3^+ sehr gering. Lediglich die Größe des $|E|$ -Parameters von CPh_3^+ hängt deutlich von der Art des Gegenions ab ($|E|$ von CPh_3^+ : 434 MHz bei SbCl_6^- , 525 MHz bei BF_4^- und 331 MHz bei $(\text{SO}_4^{2-})_{1/2}$ -Gegenion /181/). Diese Variation des $|E|$ -Parameters ist verständlich, da der $|E|$ -Wert von Jahn-Teller instabilen T_1 Zuständen erheblich von der Stärke des Kristallfeldes abhängt /202,203/, die für die verschiedenen

Gegenionen beträchtlich variieren kann.

Die Interpretation der experimentellen Ergebnisse wird nun mit unseren Rechnungen verglichen.

Abbildung 7.8. verdeutlicht, daß die x - und y -Werte alleine keinen genauen Aufschluß über den Beitrag der Interring- bzw. der Intraring-Anregung zum T_1 Zustand von XPh_3 liefern: Verwenden wir nämlich z.B. die berechneten Werte $x = 0.3\%$ und $y = 40.1\%$ für CPh_3^+ , so können wir 19.9% der Anregung im T_1 Zustand entweder ausschließlich der Interring- (Abbildung 7.8.a) oder ausschließlich der Intraring-Anregung (Abbildung 7.8.b) zuordnen. Zur genauen Bestimmung der verschiedenen Anregungsbeiträge zu T_1 muß deshalb eine detaillierte Analyse der T_1 Wellenfunktionen vorgenommen werden.

Der niederste T_1 Zustand von CPh_3^+ ist zweifach entartet. Da diese zwei



Abb. 7.8.: Zwei mögliche Anregungsmuster (Anregungsbeiträge in %) a) und b) im T_1 Zustand von CPh_3^+ ; berechnet aus x - und y -Werten (a, b, und c symbolisieren die drei Phenylringe).

Zustände einen ähnlichen Charakter aufweisen, ist es für unsere Diskussion ohne Belang, welcher der beiden Zustände im Falle einer Symmetrieeinridung den niedersten T_1 Zustand darstellt. Die zwei entarteten T_1 Wellenfunktionen von CPh_3^+ werden durch die folgenden Gleichungen repräsentiert (Tabelle 7.9.):

$$(\Phi_8 \rightarrow \Phi_{10}) \cong 0.47 \{ (\Phi_3^b \rightarrow \Phi_C) - (\Phi_3^c \rightarrow \Phi_C) \} + 0.37 \{ (\Phi_3^b \rightarrow \Phi_3^a) + (\Phi_3^b \rightarrow \Phi_3^c) - (\Phi_3^c \rightarrow \Phi_3^a) - (\Phi_3^c \rightarrow \Phi_3^b) \} \quad (7.1.)$$

$$(\Phi_9 \rightarrow \Phi_{10}) \cong 0.27 \{ 2 (\Phi_3^a \rightarrow \Phi_C) - (\Phi_3^b \rightarrow \Phi_C) - (\Phi_3^c \rightarrow \Phi_C) \} + 0.21 \{ 2 (\Phi_3^a \rightarrow \Phi_3^b) - (\Phi_3^b \rightarrow \Phi_3^a) + 2 (\Phi_3^a \rightarrow \Phi_3^c) - (\Phi_3^c \rightarrow \Phi_3^a) - (\Phi_3^b \rightarrow \Phi_3^c) - (\Phi_3^c \rightarrow \Phi_3^b) \} \quad (7.2.)$$

Dabei wurde die Mischung der dominierenden Konfigurationen mit anderen vernachlässigt. Φ_a , Φ_b , Φ_c entsprechen hier den MO's der Benzolringe a, b, c und Φ_C dem p_π -Orbital des C^+ -Atoms.

Die Analyse dieser Wellenfunktionen zeigt, daß nur zwei Anregungstypen zum T_1 Zustand von CPh_3^+ beitragen. Der erste Term in Gleichung (7.1.) bzw. (7.2.) entspricht einer CT-Anregung von Elektronen aus den Phenylringen auf das Zentralatom C^+ ; der zweite Term ist gleichbedeutend mit einer Interring-Anregung zwischen den Phenylsubstituenten. Die in $(\Phi_8 \rightarrow \Phi_{10})$ enthaltenen Anregungstypen sind in Abbildung 7.9. schematisch dargestellt.

Diese approximative Analyse ergibt einen Beitrag von 44.9 % bzw. 55.1 % der Interring-Anregung zu den beiden entarteten T_1 Zuständen. Die Analyse der vollständigen (d.h.: CI berücksichtigt) Triplettwellenfunktionen von CPh_3^+ liefert ähnliche Werte: ca. 40% bzw. 60 % für die

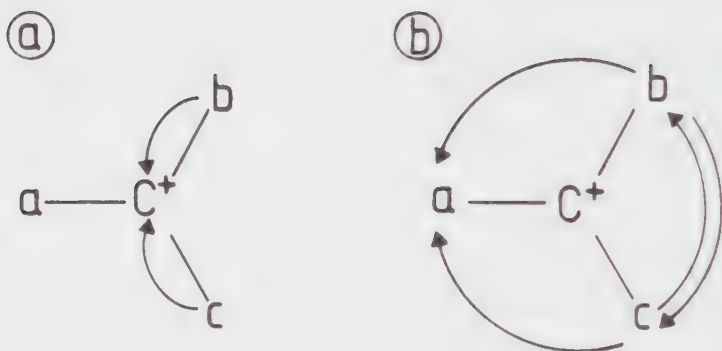


Abb. 7.9.: Anregungsmuster des ersten (a)) und zweiten (b)) Terms des $(\Phi_8 \rightarrow \Phi_{10})$ -Übergangs (Gleichung (7.1.)) von CPh_3 .

Interring – Anregung. Bemerkenswert ist der vernachlässigbare Beitrag der Intraringanregung zum T_1 Zustand von CPh_3 .

Eine analoge numerische Analyse der T_1 Wellenfunktion von BPh_3 ist nicht möglich, da hier die (fast) entarteten Triplettzustände eine Vielzahl von verschiedenen Konfigurationen mit ähnlichem Gewicht enthalten. Deshalb kann für BPh_3 lediglich eine qualitative Betrachtung durchgeführt werden. Jedoch trägt diese Betrachtung wesentlich zum Verständnis der charakteristischen Unterschiede zwischen den isoelektronischen Verbindungen bei.

Wir bilden symmetrieadaptierte Wellenfunktionen aus den MO's der Benzolringe innerhalb der C_3 -Punktgruppe (im Gegensatz zu einer Zuordnung der XPh_3 -Ionen zur D_3 -Symmetriegruppe, wird bei C_3 eine eventuelle Abweichung des Atoms X und der direkt an ihm gebundenen drei C-Atome von der planaren Anordnung berücksichtigt). Daraus ergeben

sich folgende Wellenfunktionen:

$$\phi_1^1 = 3^{-1/2}(\phi_1^a + \phi_1^b + \phi_1^c) \quad (7.3.)$$

$$\phi_1^2 = 2^{-1/2}(\phi_1^b - \phi_1^c) \quad (7.4.)$$

$$\phi_1^3 = (2 \phi_1^a - \phi_1^b - \phi_1^c) \quad (7.5.)$$

Im nächsten Schritt wird eine Mischung der symmetrieadaptierten Funktionen mit dem AO des ϕ_B zugelassen. Das resultierende MO-Schema illustriert Abbildung 7.10. Die Linearkombination von ϕ_4 mit ϕ_B ergibt für BPh_3 zwei neue MO's ϕ_{10} und ϕ_{16} . Das neue LUMO ϕ_{10} weist eine etwas geringere Energie als das LUMO der Ph_3 -Gruppe auf. Wegen der geringen Energieseparation von ϕ_{10} und ϕ_{11-15} , sind für den T_1 Zustand von BPh_3 neben den Übergängen ($\phi_4 \rightarrow \phi_{10}$) auch die ($\phi_4 \rightarrow \phi_{11-15}$) von Bedeutung. Das erklärt die starke Kopplung von mehreren Konfigurationen und die große Zahl (fast) entarteter T_1 Zustände für das BPh_3 -Molekül. Analoge Vorgehensweise führt zu dem in Abbildung 7.10. dargestellten MO-Schema für CPh_3^+ (ϕ_C entspricht dem AO des C^+ -Atoms). Der wesentliche Unterschied zwischen den MO-Schemen der isoelektronischen Verbindungen besteht in der viel kleineren Energie des LUMO ϕ_{10} für CPh_3^+ als für BPh_3 . Dieser Unterschied beruht auf den verschiedenen Coreenergien von B und C^+ (Tabelle 7.8.). Wegen des tief liegenden LUMO, dominieren im T_1 Zustand von CPh_3^+ – wie bereits erwähnt – die Übergänge ($\phi_{8,9} \rightarrow \phi_{10}$). Auf der anderen Seite sind für den T_1 Zustand von BPh_3 weitere Übergänge von Bedeutung. Eine qualitative Analyse dieser weiteren Beiträge zeigt, daß der T_1 Zustand von BPh_3 neben einem kleinem Beitrag von CT-Anregung vor allem beträchtliche Beiträge von Inter- und Intraring-Anregung enthält. Dagegen dominieren im T_1 Zustand von CPh_3^+ fast ausschließlich CT- und Interring-Anregungen (siehe oben).

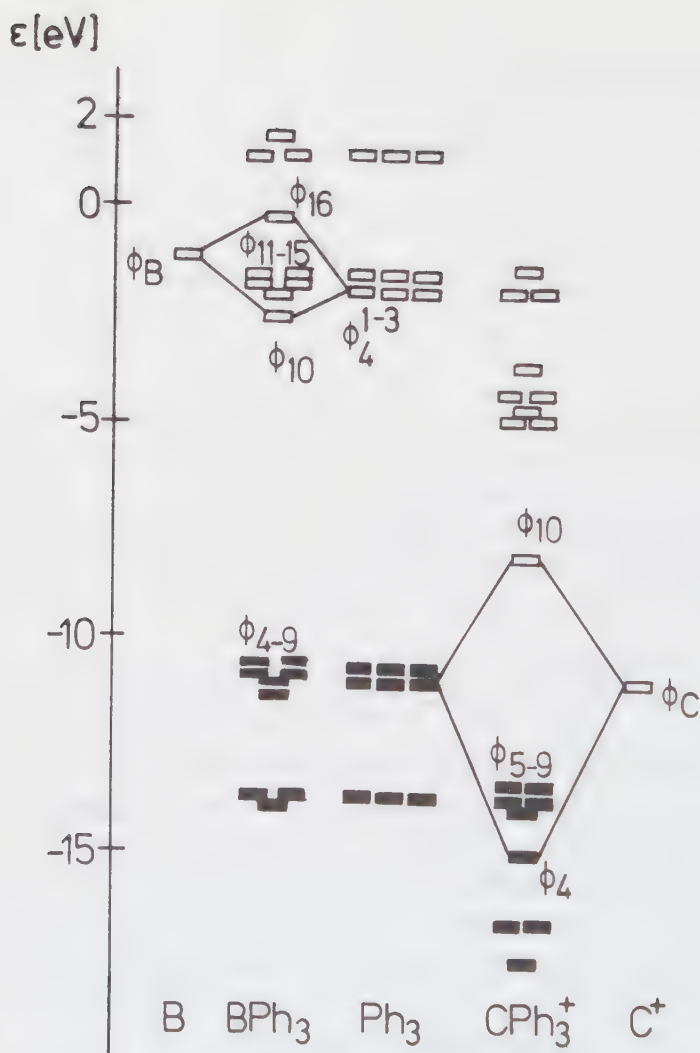


Abb. 7.10.: MO-Schema und Orbitalenergien ϵ von BPh₃ ($\theta = 30^\circ$), CPh₃⁺ ($\theta = 32^\circ$) und den entsprechenden Subsystemen B, C⁺ und Ph₃ (schwarze Balken repräsentieren besetzte und weiße Balken unbesetzte Orbitale).

Der Beitrag der Intraring-Anregung zum T_1 Zustand (z in %) ist ein Maß für den benzolähnlichen (lokalisierten) Charakter der T_1 Wellenfunktion. Da auch der D -Parameter in erster Näherung als ein Maß für den Beitrag von lokalisiertem benzolischen Charakter zum T_1 Zustand interpretiert werden kann, erwarten wir eine Korrelation zwischen den D - und z -Werten. Deshalb werden die Beiträge der Intraring-Anregung, die aus den x - und y -Werten bzw. aus der Analyse der T_1 Wellenfunktionen ermittelt wurden, und die D -Parameter aller untersuchten Verbindungen in Tabelle 7.10. zusammengestellt. Die erhaltene Korrelation zwischen den experimentell bestimmten D -Parametern und den berechneten z -Werten zeigt die Auftragung in Abbildung 7.11. Der gefundene lineare Zusammenhang zwischen den z - und D -Werten gibt uns die Möglichkeit, den Beitrag der Intraring-Anregung in BPh_3 aus der Auftragung zu entnehmen: $z = 48 \%$

Tab. 7.10.: Beitrag der Intraring-Anregung zum (entarteten) T_1 Zustand (z -Wert) und experimenteller D -Wert für XPh_3-mCl_m (die D -Werte aller Verbindungen wurden in CH_2Cl_2 gemessen, außer für $BPhCl_2$, dessen D -Wert sich auf die n -Hexan-Probe bezieht).

Verbindung	z [%]	D [MHz]
BPh_3	48 ^{a)}	2912
BPh_2Cl	57 ^{a)}	3089
$BPhCl_2$	85 ^{b)}	3602
CPh_3^+	0 ^{b)}	1965
CPh_2Cl^+	0 ^{b)}	2044
$CPhCl_2^+$	34 ^{b)}	2714

a) Entnommen aus Abb. 7.11.

b) Abgeschätzt aus x - und y -Werten und der Analyse der Wellenfunktionen.

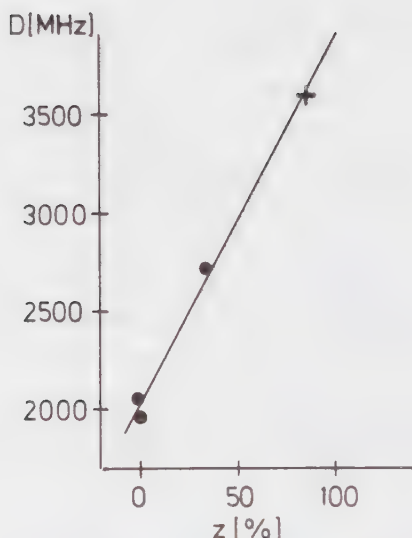


Abb. 7.11.: Auftragung der experimentellen D-Werte gegen den Beitrag der Intraring-Anregung in dem niedersten T_1 Zustand von $\text{CPh}_3 - m\text{Cl}_m^+$ mit $m = 0 - 2$ (●) und BPhCl_2 (+).

(bezogen auf den D-Wert der CH_2Cl_2 -Probe).

Insgesamt stimmen die Ergebnisse der MO-Rechnung sehr gut mit der Bestimmung des T_1 Charakters von CPh_3^+ und BPh_3 aus den experimentellen Daten überein. Der für BPh_3 beträchtliche, für CPh_3^+ hingegen vernachlässigbare Beitrag der Intraring-Anregung ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Annahme eines benzolähnlichen (lokalisierten) Charakters des T_1 Zustandes von BPh_3 und eines nicht benzolähnlichen (delokalisierten) des T_1 Zustandes von CPh_3^+ .

7.4.2. Vergleich zwischen CPh_2Cl^+ und BPh_2Cl

Wie für das isoelektronische Paar XPh_3 deutet bereits der Vergleich der Phosphoreszenzspektren bzw. der D-Parameter von CPh_2Cl^+ und BPh_2Cl auf einen sehr unterschiedlichen CT-Charakter ihres T_1 Zustandes hin. Da sich der Unterschied zwischen CPh_2Cl^+ und BPh_2Cl in gleicher Weise in den experimentellen Ergebnissen äußert wie für das Paar XPh_3 , wird er lediglich kurz behandelt.

Die wesentlichen Merkmale des Phosphoreszenzspektrums von CPh_2Cl^+ sind seine breite intensive 0-0 Bande und das Fehlen jeglicher benzolischen Schwingungen. Die intensive 0-0 Bande verweist auf eine Symmetrierniedrigung der T_1 Wellenfunktion gegenüber einer lokalisierten benzolähnlichen Wellenfunktion. Obwohl keine genauen Daten hinsichtlich der Geometrie von CPh_2Cl^+ zugänglich sind, liefern NMR- und UV-Untersuchungen [158,204] Anhaltspunkte für eine nicht planare Anordnung der Phenylringe. Im Falle einer identischen Verdrehung der beiden Phenylringe ($\theta_1 = \theta_2$) führt die Delokalisierung von Elektronen über das "ganze" Molekül (genauer gesagt über die Phenylringe und das C^+ -Atom; vergleiche weiter unten) zur C_2 -Symmetriegruppe. Mit Hilfe einer gruppentheoretischen Analyse für die strahlende Desaktivierung kann man zeigen, daß für die C_2 -Punktgruppe (und ebenso für eine niedrigere Symmetrie falls $\theta_1 \neq \theta_2$) die Matrixelemente der direkten SOC für alle drei Nullfeldniveaus von Null verschieden sind. Somit tragen alle diese Niveaus zur Intensität der 0-0 Bande bei. Daraus resultiert – wie im Falle des CPh_2Cl^+ beobachtet – eine intensive 0-0 Bande. Die strahlende Desaktivierung des T_1 Zustandes von CPh_2Cl^+ wird also durch die Symmetrie des "ganzen" Moleküls bestimmt und nicht durch die lokale Symmetrie der Benzolringe. Die Delokalisierung der Triplettelektronen – d.h. starker CT in T_1 von CPh_2Cl^+ – wird durch die große Linienbreite der 0-0 Bande bestätigt (siehe Kapitel 7.4.1.).

Im Gegensatz dazu zeigt die schwache 0-0 Bande und die Dominanz der benzolischen ν_8 -Schwingung im Phosphoreszenzspektrum von BPh_2Cl , daß die strahlende Desaktivierung seines T_1 Zustandes durch ein Benzolfragment bestimmt wird (vergleiche Kapitel 7.4.1.). Der T_1 Zustand von BPh_2Cl sollte also einen benzolähnlichen Charakter besitzen.

Die Folgerungen aus den Phosphoreszenzspektren werden durch die Größe des D-Parameters von CPh_2Cl^+ und BPh_2Cl bestätigt: Während die beträchtliche Erniedrigung des D-Wertes des Carbeniumions gegenüber substituierten Benzolen im Einklang mit einer Delokalisierung der Triplettelektronen über das "ganze" CPh_2Cl^+ -Ion steht, ist der für solche Benzole typische D-Wert von BPh_2Cl auf einen im wesentlichen innerhalb der Benzolringe lokalisierten T_1 Zustand zurückzuführen.

Insgesamt ergibt sich aus den experimentellen Ergebnissen für CPh_2Cl^+ ein starker und für BPh_2Cl ein geringer CT-Charakter des T_1 Zustandes. Detailliertere Informationen über die Beiträge der verschiedenen Anregungstypen zum T_1 Zustand dieser Verbindungen liefern wiederum die berechneten T_1 Wellenfunktionen.

Die Analyse der T_1 Wellenfunktion für CPh_2Cl^+ wird in der gleichen Weise wie für CPh_3^+ durchgeführt. In Übereinstimmung mit dem MO-Schema von CPh_2Cl^+ in Abbildung 7.12. zeigt diese Analyse, daß die Anregung ($\phi_7 \rightarrow \phi_8$) den dominierenden Term der T_1 Wellenfunktion von CPh_2Cl^+ repräsentiert. Unter Vernachlässigung von Konfigurationswechselwirkung erhält man für die T_1 Wellenfunktion:

$$\begin{aligned}
 (\phi_7 \rightarrow \phi_8) \cong & 0.51 \{ (\phi_3^a \rightarrow \phi_C) - (\phi_3^b \rightarrow \phi_C) \} - 0.46 \{ (\phi_3^a \rightarrow \phi_3^b) - (\phi_3^b \rightarrow \phi_3^a) \} - \\
 & - 0.16 \{ (\phi_3^a \rightarrow \phi_{Cl}) - (\phi_3^b \rightarrow \phi_{Cl}) \}
 \end{aligned}
 \tag{7.6.}$$

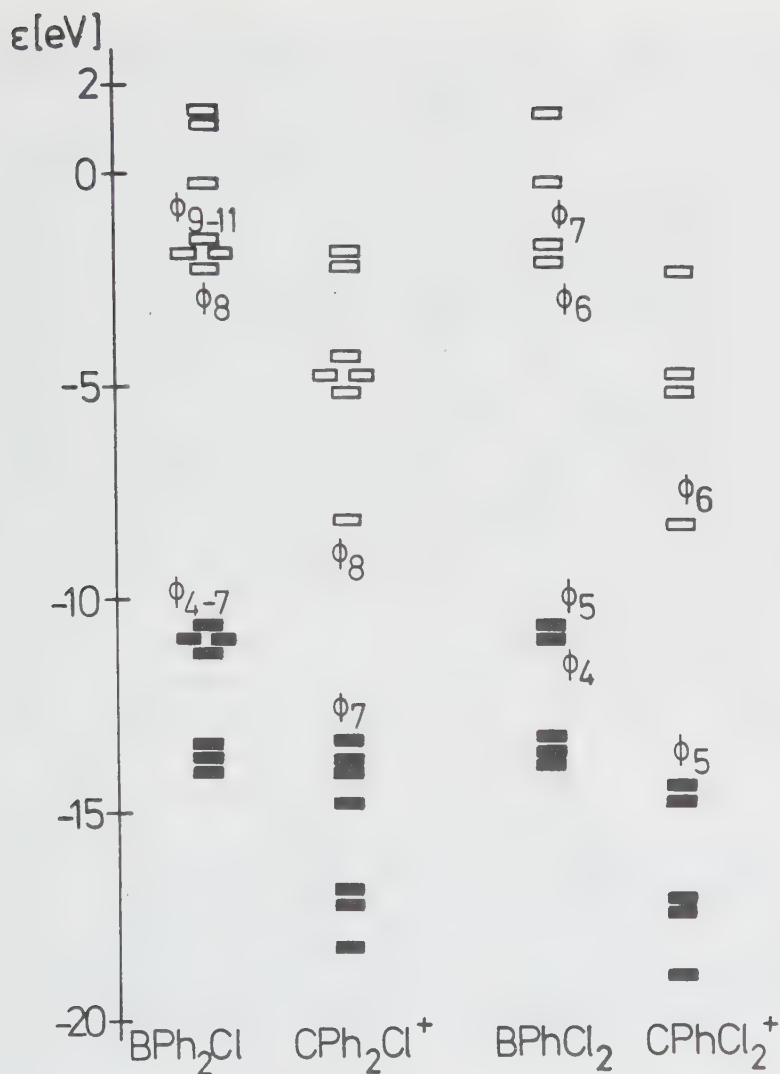


Abb. 7.12.: MO-Schema und Orbitalenergien ϵ für $\text{XPh}_3 - \text{mCl}_m$ mit $m = 1, 2$ (schwarze Balken repräsentieren besetzte und weiße Balken unbesetzte Orbitale).

Die verschiedenen Anregungstypen, die in $(\Phi_7 \rightarrow \Phi_8)$ auftreten, sind in Abbildung 7.13. symbolisch dargestellt.

Aus der Analyse der Konfiguration $(\Phi_7 \rightarrow \Phi_8)$ resultieren für CPh_2Cl^+ drei Anregungsbeiträge: CT-Anregung aus den Phenylringen auf das C^+ -Atom, Interring-Anregung und Anregung aus den Phenylringen auf das Chloratom (CT-Anregung $\text{Ph} \rightarrow \text{Cl}$). Allerdings ist der Beitrag dieses Terms im Vergleich zu den anderen Anregungstypen so klein, daß er vernachlässigt werden kann. Mit Hilfe der vollständigen (nach Cl) T_1 Wellenfunktion wurde ein Beitrag von ca. 51 % CT- und 49 % Interring-Anregung zum T_1 Zustand von CPh_2Cl^+ berechnet. Wie für CPh_2^+ enthält auch der T_1 Zustand von CPh_2Cl^+ keine signifikante Intraring-Anregung. Dieses Ergebnis stimmt mit der aus den Experimenten angenommenen Delokalisierung der T_1 Wellenfunktion sehr gut überein.

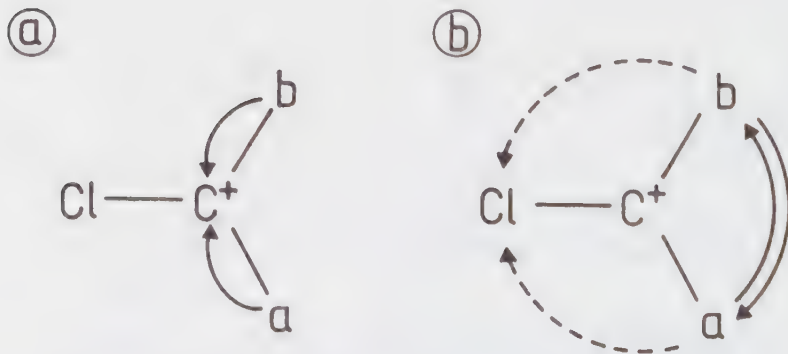


Abb. 7.13.: Anregungsmuster des ersten (a)) bzw. des zweiten und dritten Terms (b)) des $(\Phi_7 \rightarrow \Phi_8)$ -Übergangs (Gleichg. (7.6.)) von CPh_2Cl^+ .

Außerdem zeigt es, daß der Beitrag des Chloratoms zu dieser Delokalisierung vernachlässigbar ist. Somit ist der T_1 Zustand von CPh_2Cl^+ im wesentlichen über die beiden Phenylringe und das C^+ -Atom delokalisiert.

Da wie für BPh_3 die (entarteten) T_1 Wellenfunktionen des BPh_2Cl eine Vielzahl von Konfigurationen mit ähnlichem Gewicht enthalten, konnte auch hier keine numerische Analyse der T_1 Wellenfunktion vorgenommen werden. Qualitative Aussagen über die verschiedenen Anregungsbeiträge zum T_1 Zustand von BPh_2Cl ermöglicht das MO-Schema in Abbildung 7.12., das analog zu BPh_3 berechnet wurde. Die ähnlich zu BPh_3 durchgeführte qualitative Analyse der T_1 Wellenfunktion von BPh_2Cl ergibt im wesentlichen drei Anregungsbeiträge: dominierende Intra- und Interring-Anregung und einen sehr kleinen Beitrag der CT-Anregung. Aus der Auftragung in Abbildung 7.11. erhalten wir einen z-Wert von 57 % für den Beitrag der Intraring-Anregung zum T_1 Zustand von BPh_2Cl . Dieser hohe Wert steht im Einklang mit den Folgerungen aus den experimentellen Ergebnissen: d.h. mit dem benzolähnlichen T_1 Zustand des BPh_2Cl , der im wesentlichen auf den Phenylringen lokalisiert ist.

7.4.3. Vergleich zwischen $CPhCl_2^+$ und $BPhCl_2$

Der Unterschied zwischen dem T_1 Charakter von $CPhCl_2^+$ und $BPhCl_2$ äußert sich in den experimentellen Ergebnissen (Phosphoreszenzspektren und D-Parameter) in gleicher Weise wie für die beiden bereits besprochenen isoelektronischen Paare. Die charakteristischen Unterschiede zwischen $CPhCl_2^+$ und $BPhCl_2$ werden deshalb lediglich stichpunktartig zusammengefaßt.

Das Spektrum von $CPhCl_2^+$ wird durch eine intensive breite 0-0 Bande und das Fehlen von benzolischen Schwingungen charakterisiert. Sein D-Wert liegt deutlich unter dem der substituierten Benzole. Die wichtigsten

Merkmale des Phosphoreszenzspektrums von BPhCl_2 sind seine schwache 0-0 Bande und die Dominanz der benzolischen ν_8 -Schwingung (entspricht $20a_1/4b_2$ -Schwingung in Tabelle 7.5.). Weiterhin ist die hochaufgelöste Schwingungsstruktur des Spektrums typisch für substituierte Benzole (z.B. Toluol /194/), deren T_1 Zustand nur einen geringen CT-Charakter aufweist. Die Lage der 0-0 Bande von BPhCl_2 ($\lambda_{0-0} = 380 \text{ nm}$) stimmt recht gut mit der berechneten ($T_1 - S_0$)-Übergangsenergie (365 nm) für dieses Molekül /165/ überein. Dieser Rechnung zufolge weist der T_1 Zustand von BPhCl_2 3A_1 -Ortssymmetrie auf. Die Größe des D-Wertes von BPhCl_2 entspricht dem der monosubstituierten Benzole. Der vernachlässigbare Beitrag der Chloratome zum T_1 Zustand von BPhCl_2 folgt auch aus dem Vergleich der D-Parameter von PBC ($D = 3686 \text{ MHz}$ /47/) und BPhCl_2 ($D = 3602 \text{ MHz}$). Während in PBC – das wie das BPhCl_2 einem borsubstituierten Benzol entspricht – das Boratom einen Alkylsubstituenten trägt, ist es in BPhCl_2 durch Chloratome substituiert. Da die D-Werte der beiden Moleküle sehr ähnlich sind, hat die unterschiedliche Borsubstitution offensichtlich keinen signifikanten Einfluß auf die Triplettelektronenverteilung. Das ist gleichbedeutend mit einem vernachlässigbar kleinen Beitrag der Alkyl- bzw. Chlorsubstituenten zum T_1 Zustand der beiden Moleküle.

Insgesamt zeigen die experimentellen Ergebnisse, daß der T_1 Zustand von CPhCl_2 über den Phenylring und das C^+ -Atom delokalisiert ist und damit ein hohes Maß an CT-Charakter enthält. Hingegen ist der CT-Charakter und die Delokalisierung der Elektronen im benzolähnlichen T_1 Zustand von BPhCl_2 beträchtlich kleiner. Die anhand der Experimente vorgenommene Charakterisierung des T_1 Zustandes von CPhCl_2 bzw. BPhCl_2 wird nun mit den Ergebnissen der Rechnung verglichen.

Da die Moleküle XPhCl_2 nur einen Phenylring enthalten, ist keine Intrering-Anregung möglich. Deshalb können die Beiträge der Intraring- und CT-Anregung zu T_1 direkt aus den x- und y-Werten in Tabelle 7.9. ermittelt werden. Bei BPhCl_2 besteht die T_1 Wellenfunktion zu

83.5 % – 87.3 % aus Intraring-Anregung; nahezu der ganze Rest entspricht CT-Anregung aus den Phenylringen auf das Boratom (8.9 % – 12.7 %). Die Anregung innerhalb der BCl_2 -Gruppe und umgekehrter CT-Anregung $\text{BCl}_2 \rightarrow \text{Ph}$ betragen zusammen weniger als 3.8 %. Für den T_1 Zustand von CPhCl_2 liefern die x- und y-Werte (36.7 – 37.1) % Intraring- und (62.5 – 62.9) % CT-Anregung. Die umgekehrte CT-Anregung und die Anregung innerhalb der CCl_2 -Gruppe betragen zusammen weniger als 0.4 %. Diese Analysen zeigen, daß für beide Verbindungen der Beitrag der Chloratome zur T_1 Anregung vernachlässigbar ist. Somit wird der T_1 Zustand von XPhCl_2 im wesentlichen nur durch Anregungen innerhalb der XPh -Gruppe bestimmt. Analog zu den anderen Borverbindungen enthält die T_1 Wellenfunktion von BPhCl_2 einen großen Beitrag der Intraring-Anregung. Dieses Ergebnis entspricht dem aus unseren Experimenten angenommenen benzolähnlichen (lokalisierten) Charakter der T_1 Wellenfunktion von BPhCl_2 . Auf der anderen Seite weist das CPhCl_2 einen wesentlich geringeren Beitrag der Intraring-Anregung zu T_1 auf. In Übereinstimmung mit unseren experimentellen Ergebnissen folgt daraus eine starke Delokalisierung der ungepaarten Triplettelektronen über den Phenylring und das C^+ -Atom in CPhCl_2 .

Die MO-Schemen von XPhCl_2 in Abbildung 7.12. zeigen die gleichen charakteristischen Merkmale wie die von XPh_2Cl (Abb. 7.12.) und XPh_3 (Abb. 7.10.): d.h. nur das Carbeniumion besitzt ein tief liegendes LUMO. Deshalb wird die T_1 Wellenfunktion von CPhCl_2 lediglich durch eine Konfiguration und zwar durch die $(\Phi_5 \rightarrow \Phi_6)$ dominiert. Hingegen ist sowohl das HOMO $\Phi_{4,5}$ als auch das LUMO $\Phi_{6,7}$ von BPhCl_2 fast entartet. Das führt zu einer starken Mischung der beiden Konfigurationen $(\Phi_4 \rightarrow \Phi_6)$ und $(\Phi_5 \rightarrow \Phi_7)$.

7.4.4. Variation der T_1 Eigenschaften innerhalb der Reihen



Bereits im Kapitel 7.1.2. wurde darauf hingewiesen, daß die Fähigkeit des Phenylrings und des Chloratoms das Elektronendefizit des X-Atoms zu kompensieren, unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Deswegen sollte die Substitution der Phenylringe durch Chloratome innerhalb beider Verbindungsreihen $\text{XPh}_3 - \text{mCl}_m$ von charakteristischen Veränderungen der T_1 Eigenschaften begleitet werden.

Im Grundzustand S_0 drückt sich die unterschiedliche Fähigkeit des Phenylrings und des Chloratoms Elektronen zu "schieben" in der bekannten abnehmenden Stabilität der Carbeniumionen $\text{CPh}_3 - \text{mCl}_m^+$ mit zunehmender Anzahl von Chloratomen aus [156,205]. Offensichtlich wird die positive Ladung des C^+ -Atoms besser durch einen Phenylring als durch ein Chloratom stabilisiert. In Übereinstimmung dazu zeigen die berechneten q_X^0 -Werte (Tabelle 7.9.), daß in S_0 von CPh_2Cl^+ und CPhCl_2^+ der Elektronentransfer auf das C^+ -Atom hauptsächlich von den Phenylringen ausgeht. Weiterhin steht die Zunahme der (positiven) Ladungsdichte (q_X^0 -Werte) des C^+ -Atoms innerhalb der Reihe $\text{CPh}_3 - \text{mCl}_m^+$ mit der abnehmenden Stabilität im Einklang.

Im Gegensatz zu den Carbeniumionen ist die Ladungsdichte q_X^0 (bezogen auf das neutrale Boratom) und somit der Elektronentransfer im S_0 Zustand der Borverbindungen $\text{BPh}_3 - \text{mCl}_m$ sehr klein, und verändert sich kaum innerhalb dieser Reihe. Die Ursache für den stärkeren Elektronentransfer für die Carbeniumionen im Vergleich zu den Borverbindungen folgt unmittelbar aus den MO-Schemata in Abbildungen 7.10. und 7.12.: Bei den Carbeniumionen wird das AO ϕ_C des C^+ -Atoms mit dem bindenden MO der Ph_3 gemischt. Daraus resultiert eine beträchtliche Besetzung des ϕ_C im S_0 Zustand. Hingegen wird bei den Borverbindungen das AO ϕ_B des Boratoms nur wenig mit höheren unbesetzten MO's der Ph_3 -Gruppe gemischt. Daraus ergibt sich lediglich eine vernachlässigbare Besetzung des

Φ_B in S_0 .

Die Größe des Ladungstransfers für die Carbeniumionen verändert sich dramatisch beim Übergang vom S_0 in den T_1 Zustand: Die Ladungsdichten q_X im T_1 Zustand der Verbindungen $CPh_3-mCl_m^+$ sind sogar negativ und steigen mit zunehmendem m . Die q_X - und q_{XCl} -Werte zeigen, daß die Ladungsdelokalisierung hauptsächlich durch die Phenylringe hervorgerufen wird. Für die Bormoleküle besteht zwischen den Ladungsdichten im S_0 und T_1 Zustand kein wesentlicher Unterschied. Der große Unterschied zwischen den Ladungsdichten im S_0 und T_1 für $CPh_3-mCl_m^+$ und der kleine für die BPh_3-mCl_m ist nicht überraschend, da unseren Rechnungen zufolge der Beitrag der CT-Anregung zum T_1 Zustand für die Carbeniumionen wesentlich stärker ist als für die Bormoleküle. Obwohl wir die Ladungsdichten im S_1 Zustand nicht berechneten, deuten UV-Spektren /150,168/ und Berechnungen /164-166,169/ auf einen intramolekularen CT-Charakter der (S_0-S_1) -Anregung in CR_3^+ und BR_3 hin. Diese und unsere Untersuchungen lassen erwarten, daß analog zum T_1 Zustand auch zwischen dem CT-Charakter des S_1 Zustandes der Bor- und Carbeniumverbindungen ein beträchtlicher Unterschied besteht.

Der von Chloratomen herrührende Elektronentransfer im T_1 Zustand, ist bei den Verbindungen XPh_3-mCl_m ($m = 1, 2$) sehr klein. Das zeigen sowohl die q_{XCl_m} -Werte als auch die vernachlässigbaren Beiträge der Anregung innerhalb der XCl_m -Gruppe zu T_1 . Somit werden die T_1 Eigenschaften aller hier untersuchten Moleküle durch die CT-Anregung aus den Phenylringen auf das Zentralatom oder durch Intraring-Anregung (z -Werte) bestimmt. Tatsächlich wurde zwischen den berechneten z -Werten und den gemessenen D -Parametern eine gute Korrelation beobachtet.

Auf den ersten Blick ist es überraschend, daß die erste Substitution des Phenylrings durch ein Chloratom innerhalb der Reihe XPh_3-mCl_m mit keiner wesentlichen Änderung des CT-Charakters des T_1 Zustandes

verknüpft ist. Die beiden Moleküle CPh_3^+ , CPh_2Cl^+ bzw. BPh_3 , BPh_2Cl besitzen jeweils ähnliche λ_{0-0} -, D- und z-Werte. Offensichtlich bewirken die zwei Phenylringe in CPh_2Cl^+ bzw. BPh_2Cl eine äquivalente Elektronendelokalisierung wie die drei in CPh_3^+ bzw. BPh_3 . Ein ähnliches Verhalten wurde für tri-para-Chlorophenyl- und di-para-Chlorophenylmethyl-Carbeniumion beobachtet [204]: Die UV-Spektren beider Ionen sind nahezu identisch, obwohl das zweite Carbeniumion einen Arylring weniger enthält als das erste. Eine mögliche Erklärung der identischen Spektren beruht auf der größeren sterischen Hinderung zwischen den drei als zwischen den zwei Phenylringen. Daraus resultiert eine kleinere Verdrillung der Arylringe und folglich eine größere Resonanzwechselwirkung pro Ring in CAr_2Me^+ als in CAr_3^+ [204]. In diesem Fall wird die positive Ladung im gleichen Maße durch die zwei Arylringe in CAr_2Me^+ wie durch die drei in CAr_3^+ delokalisiert. Entsprechend dazu können die ähnlichen T_1 Eigenschaften von CPh_3^+ und CPh_2Cl^+ bzw. von BPh_3 und BPh_2Cl erklärt werden: d.h. eine größere Verdrillung der Phenylringe verknüpft mit einem kleineren Ausmaß der Elektronendelokalisierung pro Ring in XPh_3 als in XPh_2Cl .

Eine beträchtliche Veränderung der D- und z-Werte wird für das dritte Molekül der beiden Reihen beobachtet: CPhCl_2^+ und BPhCl_2 . Da bei diesen Molekülen der Beitrag der Intraring-Anregung (z) gegenüber den anderen Molekülen größer ist, enthält ihre T_1 Wellenfunktion mehr benzolähnlichen Charakter, und die D-Werte nehmen zu. In XPhCl_2 ist der CT auf das X-Atom nur aus einem Phenylring und außerdem keine Interring-Anregung möglich. Infolgedessen ist der Beitrag der Intraring-Anregung zum T_1 Zustand und ebenso der D-Wert größer als der der anderen Moleküle.

Die ähnlichen λ_{0-0} -Werte von CPh_3^+ und CPh_2Cl bzw. die signifikante Abnahme des λ_{0-0} -Wertes von CPhCl_2^+ werden korrekt durch die z- und D-Werte reproduziert. Auf der anderen Seite sind die λ_{0-0} -Werte der Borverbindungen nahezu konstant (abgesehen vom λ_{0-0} -Wert der Site B

von BPh_3 in n -Oktan), obwohl die z - und D -Werte von BPhCl_2 gegenüber BPh_3 und BPh_2Cl eine signifikante Zunahme zeigen. Die konstanten λ_{0-0} -Werte werden gut durch die von uns und von Armstrong et al. berechneten $164 - 166/T$ -Werte reproduziert. Diese Konstanz ist auf den relativ kleinen CT-Charakter des T_1 Zustandes für die Borverbindungen zurückzuführen. Trotz des kleinen CT-Beitrags, ist jedoch der Beitrag der Intraring-Anregung und damit der benzolähnliche Charakter des T_1 Zustandes für BPhCl_2 größer als für die beiden anderen Borverbindungen. Diese Variation ist offensichtlich groß genug, um eine entsprechende Änderung des D -Parameters - trotz konstanter λ_{0-0} -Werte - zu bewirken. Das ist verständlich, da der D -Wert wesentlich sensitiver auf jegliche Veränderung der Triplettelektronenverteilung reagiert als der λ_{0-0} -Wert /1/.

7.4.5. Vergleich der Gesamtdesaktivierungsraten

Der letzte Punkt unseres Vergleichs der isoelektronischen Verbindungen betrifft die Gesamtdesaktivierungsraten k_U der drei Nullfeldniveaus (Tabelle 7.7.). Obwohl die Raten k_U durch die Summe aus strahlungslosen und strahlenden Raten gegeben sind, entsprechen sie für aromatische also auch für unsere Moleküle ungefähr den strahlungslosen Raten /40/.

Wir nehmen zunächst an, daß der T_1 Zustand der Verbindungen $\text{XPh}_{3-m}\text{Cl}_m$ vornehmlich $\pi\pi^*$ Charakter aufweist. Diese Annahme ist berechtigt, da die Anregung in ihren T_1 Zustand innerhalb des π -Elektronensystems der Phenylringe und des p_π -Orbitals des X-Atoms stattfindet. Trotz der Abweichung der $\text{XPh}_{3-m}\text{Cl}_m$ -Moleküle ($m = 0, 1$) von der planaren Geometrie (siehe Kapitel 7.4.1. und 7.4.2.), entspricht die Anordnung $k_z \approx k_y \hat{=} k_{\text{in-plane}} \gg k_x \hat{=} k_{\text{out-of-plane}}$ für alle hier untersuchten Moleküle der typischen Anordnung der Raten von planaren aromatischen Molekülen /69/, deren aromatische Ebene ein Symmetrieelement repräsentiert. Diese Anordnung zeigt, daß die

Abweichung der untersuchten Moleküle von der planaren Geometrie nicht groß genug ist, um die Separation der in-plane und out-of-plane Raten erheblich zu reduzieren.

Bei dem folgenden Vergleich der Raten aller untersuchten Proben müssen drei Effekte berücksichtigt werden, die einen Einfluß auf die Raten ausüben /1/:

- a) Innerer Schweratomeffekt bedingt durch das (die) Chloratom(e) am Zentralatom X.
- b) Äußerer Schweratomeffekt hervorgerufen durch die Chloratome des CH_2Cl_2 und des Gegenions SbCl_6^- .
- c) Abweichung von der planaren Anordnung infolge der Verdrillung der Phenylringe.

Der Vergleich von BPhCl_2 und PBC zeigt eindeutig den inneren Schweratomeffekt der Chloratome auf die Raten. Aus der gruppentheoretischen Analyse für die Desaktivierung eines $^3\text{A}_1$ Zustandes innerhalb der C_{2v} -Symmetriegruppe folgt, daß nur die beiden in-plane Niveaus zu von Null verschiedenen SOC-Matrixelementen gelangen (vergleiche Kapitel 2.3.). Somit sollten die in-plane Raten k_z und k_y des $^3\text{A}_1$ Zustandes von BPhCl_2 (C_{2v}) durch die Chloratome wesentlich stärker beeinflußt werden als die out-of-plane Rate k_x . Der Vergleich zwischen PBC und BPhCl_2 (es müssen die Differenzen der Raten betrachtet werden /64/) ergibt tatsächlich eine starke Zunahme der k_z - bzw. k_y - und eine geringe der k_x -Rate von BPhCl_2 . Entsprechend unseren Erwartungen, wirkt sich also der innere Schweratomeffekt der Chloratome am stärksten auf die in-plane Raten aus.

Der äußere Schweratomeffekt der Chloratome von CH_2Cl_2 folgt unmittelbar aus den größeren Raten der CH_2Cl_2 -Probe von BPh_3 gegenüber seiner n-Oktanprobe. Auch hier ist die Zunahme der Raten und damit der Einfluß

der Chloratome am stärksten bei den in-plane Raten ausgeprägt.

Da einige Arbeiten auf das Vorliegen von Ionenpaaren hinweisen (vergleich Kapitel 7.4.1.), sollte im Falle der Carbeniumproben neben den Chloratomen des CH_2Cl_2 auch das Gegenion SbCl_6^- einen äußeren Schweratomeffekt ausüben. Auf einen solchen Einfluß des SbCl_6^- deuten die größeren Raten der $\text{CPh}_3^+/\text{SbCl}_6^-$ als der $\text{CPh}_3^+/\text{BF}_4^-$ -Probe hin. Der Schweratomeffekt des SbCl_6^- -Ions drückt sich auch in den größeren Raten der Carbeniumionen gegenüber den entsprechenden Borverbindungen aus.

Der Vergleich zwischen der n-Oktanprobe von PBC und BPh_3 zeigt, wie die Raten durch die Abweichung des BPh_3 -Moleküls von der planaren Anordnung beeinflusst werden. Eine solche nicht planare Geometrie führt zur Zumischung von $\sigma\pi^*$ und $\pi\sigma^*$ Charakter in den $\pi\pi^*$ T_1 Zustand /1/. Daraus resultieren zusätzliche, von Null verschiedene Matrixelemente der direkten SOC, die eine verstärkte Desaktivierung der Nullfeldniveaus hervorrufen /1/. Tatsächlich sind die Raten von BPh_3 wesentlich größer als die des planaren PBC. Allerdings sollte erwähnt werden, daß ebenfalls eine Symmetrierniedrigung infolge der Verdrillung der Phenylringe in BPh_3 für die Zunahme der Raten verantwortlich sein könnte.

Der Vergleich zwischen der CH_2Cl_2 -Probe von BPh_3 und BPh_2Cl ergibt nicht die erwartete Zunahme (infolge des inneren Schweratomeffekts), sondern eine Abnahme der Raten für BPh_2Cl . Um dieses überraschende Ergebnis zu erklären, müssen wir zwei Effekte berücksichtigen, die die Raten in gegenläufiger Weise beeinflussen. Der Diskussion im Kapitel 7.4.4. zufolge ist die Abweichung von der planaren Geometrie bei BPh_2Cl kleiner als bei BPh_3 . Daraus resultiert eine kleinere Zumischung von $\pi\sigma^*$ ($\sigma\pi^*$) Charakter in T_1 für BPh_2Cl – gleichbedeutend mit einer Abnahme der Raten gegenüber BPh_3 . Auf der anderen Seite führt der Beitrag der Chloratome zum T_1 Zustand von BPh_2Cl zu einer Zunahme der Raten. Allerdings ist dieser Beitrag sehr klein (siehe Kapitel 7.4.2.), so daß der

Schweratomeffekt der Chloratome lediglich eine geringe Zunahme der Raten in diesem Molekül gegenüber BPh_3 bewirken kann. Offensichtlich ist diese Zunahme dem Betrag nach kleiner als die obengenannte Abnahme, da insgesamt die erwähnte Abnahme der Raten von BPh_2Cl gegenüber BPh_3 resultiert.

7.4.6. Symmetrie von BPhCl_2 im T_1 Zustand

Die Charakteristika des Phosphoreszenzspektrums von BPhCl_2 zeigten, daß die strahlende Desaktivierung seines T_1 Zustandes der des Benzolmoleküls entspricht (siehe Kapitel 7.4.3.). Allerdings ergab die weitere Diskussion eine eindeutige, wenn auch geringe, Beteiligung des Boratoms am T_1 Zustand von BPhCl_2 . Somit ist das BPhCl_2 -Molekül zunächst der Symmetriegruppe C_{2v} zuzuordnen und sein T_1 Zustand durch 3A_1 -Ortssymmetrie charakterisiert (siehe Kapitel 7.4.3.). Diese Zuordnung bildet den Ausgangspunkt der folgenden Diskussion der relativen strahlenden Raten k_f^r in Tabelle 7.5. und damit zugleich der Symmetrie des BPhCl_2 -Moleküls in seinem T_1 Zustand.

Die gruppentheoretische Analyse für die strahlende Desaktivierung in Tabelle 2.1. (C_{2v}) zeigt, daß die 0-0 Bande ihre Phosphoreszenzintensität hauptsächlich aus dem t_y -Niveau des 3A_1 Zustandes erhält; hingegen resultieren b_2 -Schwingungsbanden hauptsächlich aus dem t_z -Niveau. Der Vergleich dieser Analyse mit dem beobachteten Verhältnis der Raten k_f^r für die 0-0 Bande und die $23b_2$ -Schwingung von BPhCl_2 (Tabelle 7.5.) deutet auf eine Erniedrigung der Symmetrie von C_{2v} zu C_s dieses Moleküls hin. Eine solche Erniedrigung deutet auf eine Drehung des magnetischen Achsensystems hin, die bereits für mehrere substituierte Benzole beobachtet wurde [47,206,207]. Im Gegensatz zur Symmetriegruppe C_{2v} existiert nämlich im Falle von C_s keine Selektivität zwischen dem Strahlungsverhalten der beiden in-plane-Niveaus t_z und t_y : beide Niveaus strahlen in die 0-0 und b_2 -Schwingungsbande. Das gleiche Ergebnis

erhält man für alle anderen Schwingungsbanden eines Moleküls der C_s -Symmetrie. Die relativen strahlenden Raten von $BPhCl_2$ spiegeln genau dieses Verhalten wieder: d.h. beide Niveaus t_z und t_y tragen beträchtlich zur Intensität aller Banden bei. Daraus resultiert für $BPhCl_2$ in T_1 die Zuordnung zur C_s -Symmetriegruppe. Die beobachtete Symmetrierniedrigung deutet somit auf eine Drehung des magnetischen Achsensystems hin, die durch eine Verzerrung des $BPhCl_2$ -Moleküls infolge einer Wechselwirkung zwischen Gast- und Matrixmolekülen hervorgerufen werden kann.

Bei der bisherigen Diskussion wurde der innere Schweratomeffekt der Chloratome auf die relativen strahlenden Raten k_J^r nicht berücksichtigt. Es ist bekannt, daß dieser Effekt zu einer Zunahme der absoluten Werte von k_J^r führt, da er die Größe der SOC-Matrixelemente vergrößert /63–65/. Von dieser Zunahme sind selbstverständlich die Matrixelemente ausgeschlossen, die aus Symmetriegründen den Wert Null aufweisen. Somit kann der Schweratomeffekt zwar eine Zunahme der absoluten Raten k_J^r bewirken, aber er kann nicht für die drastische Veränderung des Verhältnisses zwischen ihnen – wie es für $BPhCl_2$ beobachtet wurde – verantwortlich sein. Das bestätigen Untersuchungen an chlosubstituierten Aromaten /63–65/: Trotz des existierenden Schweratomeffekts bleibt die Selektivität im Strahlungsverhalten der beiden in-plane-Niveaus erhalten. Das zeigt, daß nicht der innere Schweratomeffekt, sondern die angenommene Erniedrigung der Symmetrie von C_{2v} zu C_s des $BPhCl_2$ im T_1 Zustand für die fehlende Selektivität zwischen den beiden in-plane-Niveaus verantwortlich sein muß. Über die zu erwartende Zunahme der absoluten Werte von k_J^r infolge des Schweratomeffekts kann keine Aussage getroffen werden, da die absoluten Werte der Raten k_J^r mit ODMR-Methoden nicht festgestellt werden können.

8. Zusammenfassung

Die folgenden Stellvertreter aus der Klasse der Isochinolin-Alkaloide wurden erstmals mit Hilfe der ODMR-Methode untersucht: Codein, Morphin-, Reticulinhydrochlorid und Berberinchlorid. Die genaue Charakterisierung ihres T_1 Zustandes wurde auf der Basis eines "molecule in molecule" Konzepts vorgenommen; d.h. Vergleich der T_1 Eigenschaften der Alkaloide mit denen ihrer molekularen Fragmente Veratrol und Guajacol.

Weiterhin wurde eine ODMR-Untersuchung der Borverbindungen Triphenyl-, Diphenylchloro-, Phenylchloroboran und der entsprechenden isoelektronischen Carbeniumionen durchgeführt. In Übereinstimmung mit einer π -SCF-CI-MO-Rechnung ergaben die experimentell gewonnenen Daten beträchtliche Unterschiede zwischen dem Charge-Transfer-Charakter des T_1 Zustandes der isoelektronischen Moleküle.

Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Alkaloide

1) Alle bestimmten T_1 Eigenschaften – d.h.: Phosphoreszenzspektren, Nullfeldaufspaltungsparameter D bzw. E und die selektiven Gesamtdesaktivierungsraten der drei Nullfeldniveaus t_U ($u = x, y, z$) – von Codein und Morphinhydrochlorid sind nahezu identisch mit denen von Veratrol und Guajacol. In Analogie zu Veratrol und Guajacol wurde folglich der T_1 Zustand der beiden Alkaloide einem $^3\pi\pi^*$ Zustand zugeordnet, der hauptsächlich auf dem Benzolring und den zugehörigen Alkoxy- bzw. Hydroxysubstituenten lokalisiert ist. Es wurde kein Hinweis auf einen Beitrag der anderen Fragmente Trialkylamin und ungesättigter Alkohol zum T_1 Zustand von Codein bzw. Morphinhydrochlorid gefunden.

2) Auch das Reticulinhydrochlorid ähnelt in vielen T_1 Eigenschaften seinem

molekularen Fragment Guajacol. Allerdings wurden – im Gegensatz zu Codein und Morphinhydrochlorid – neben den Gemeinsamkeiten einige Unterschiede zwischen diesem Alkaloid und seinem Fragment festgestellt. Insgesamt zeigte die genaue Analyse der experimentellen Daten, daß der $3\pi\pi^*$ Zustand des Reticulinhydrochlorids zwar im wesentlichen auf einem der Benzolringe (A oder B) und den beiden OR-Gruppen lokalisiert ist, die T_1 Elektronenverteilung jedoch durch den Einfluß des benachbarten positiv geladenen Stickstoffs gegenüber Guajacol etwas modifiziert wird.

3) Berberinchlorid wies gänzlich andere T_1 Eigenschaften als die anderen drei Alkaloide auf. Aus dem Vergleich mit Guajacol und Isochinolin ergab sich für dieses Alkaloid ein $\pi\pi^*$ Charakter des T_1 Zustandes, der über den Isochinoliniumring und die beiden OCH_3 -Gruppen delokalisiert ist.

4) Die photophysikalischen Eigenschaften des T_1 Zustandes aller vier Alkaloide werden in erster Linie durch das jeweilige chromophore aromatische Fragment bestimmt. Der Einfluß der anderen Fragmente auf den T_1 Zustand der Alkaloide ist sehr klein.

5) Der T_1 Charakter der Alkaloide war von der Art des verwendeten Lösungsmittels unabhängig. Lediglich die geringe Zunahme der Gesamtdesaktivierungsraten der $CHCl_3$ - bzw. CH_2Cl_2 -Proben deutet auf einen Einfluß des Lösungsmittels (äußerer Schweratomeffekt der Chloratome) hin.

Borverbindungen und isoelektronische Carbeniumionen

6) Die Borverbindungen zeigten strukturierte Phosphoreszenzspektren mit typischen benzolischen Schwingungen, hohe Energie der 0-0 Banden und hohe D-Werte, während die Carbeniumionen durch wenig strukturierte Phosphoreszenzspektren, niedrige Energie der 0-0 Bande und niedrige D-Werte charakterisiert waren. Diese Ergebnisse verwiesen auf einen

benzolähnlichen (lokalisierten) Charakter des T_1 Zustandes für die Borverbindungen im Gegensatz zu dem nicht-benzolähnlichen (delokalisierten) Charakter des T_1 Zustandes für die Carbeniumionen.

7) Alle berechneten T_1 Wellenfunktionen wurden hinsichtlich Intraring-, Interring- und Charge-Transfer-Anregungsbeiträge analysiert. Die Interpretation der experimentellen Ergebnisse (Punkt 6)) stimmte mit dieser Analyse sehr gut überein: d.h. ein beträchtlicher Beitrag der Intraring- und ein geringer der Interring- bzw. Charge-Transfer-Anregung für die Borverbindungen wurde festgestellt im Gegensatz zu einer starken Zunahme des Beitrags der Interring- und Charge-Transfer-Anregung auf Kosten der vernachlässigbar gewordenen Intraring-Anregung für die Carbeniumionen.

8) Die Korrelation zwischen den experimentellen und gerechneten Ergebnissen drückte sich auch in der linearen Beziehung zwischen den gemessenen D-Werten und gerechneten Intraring-Anregungsbeiträgen aus.

9) Innerhalb der Verbindungsreihen der Bormoleküle und Carbeniumionen wurde eine charakteristische Variation der T_1 Eigenschaften beobachtet. Sie beruht auf der im Vergleich zum Phenylring viel schwächer ausgeprägten Fähigkeit des Chloratoms als Elektronendonator zu fungieren. In Übereinstimmung dazu ergaben die Rechnungen einen vernachlässigbaren Beitrag der Chloratome zum T_1 Zustand.

10) Die hochaufgelöste Schwingungsstruktur des Phosphoreszenzspektrums von Phenylidichloroboran ermöglichte die Bestimmung der relativen strahlenden Raten. Die theoretische Interpretation (mit Hilfe einer Gruppenanalyse) der gemessenen Ratenverhältnisse für verschiedene Schwingungsbanden ergab eine Drehung des magnetischen Achsensystems in Phenylidichloroboran und eine Symmetrierniedrigung von C_{2v} zu C_s in seinem T_1 Zustand.

11) Der Einfluß der verwendeten Lösungsmittel und des Gegenions bei den Carbeniumionen auf den T_1 Charakter war gering. Er äußerte sich vor allem in der Zunahme der Gesamtdesaktivierungsraten infolge des äußeren Schweratomeffekts des Lösungsmittels CH_2Cl_2 bzw. Gegenions SbCl_6^- .

Ein Teil der hier zusammengefaßten Ergebnisse wurde bei den Frühjahrstagungen der DPG in Bayreuth (1985) und Heidelberg (1986) sowie bei der Tagung der Fachgruppe der Magnetischen Resonanz der GdCh im Kloster Walberberg bei Bornheim/Brühl (1983) vorgetragen. Die einzelnen Ergebnisse der Untersuchung an den Alkaloiden und den molekularen Fragmenten, den isoelektronischen Bor- und Carbeniumionen wurden in 6 Publikationen veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht /208–213/.

9. Anhang: UV – Absorptions – bzw. Fluoreszenzspektren von Veratrol, Guajacol und den untersuchten Alkaloidmolekülen

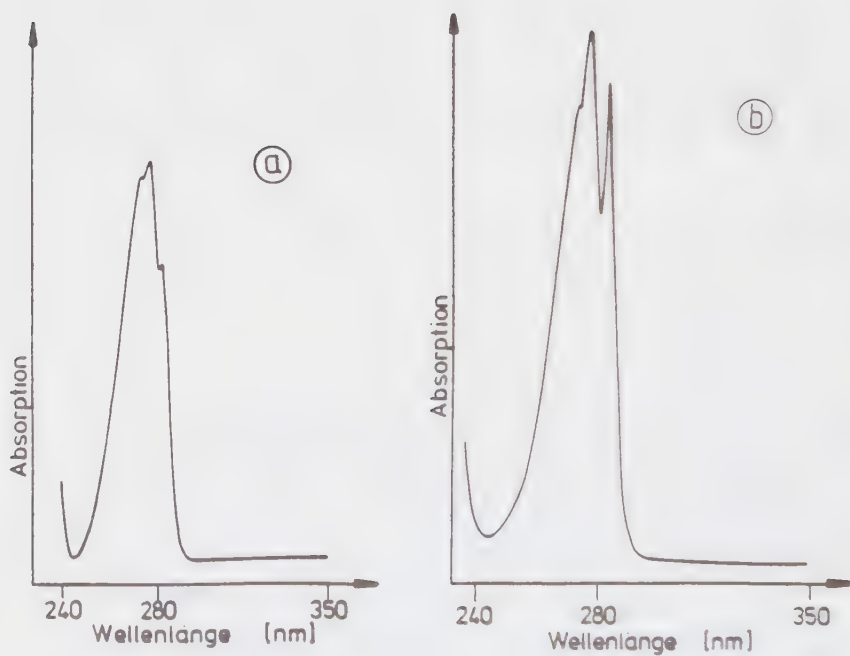


Abb. 9.1.: UV – Absorptionsspektren bei Raumtemperatur von:
a) Veratrol in n – Hexan, b) Guajacol in n – Hexan.

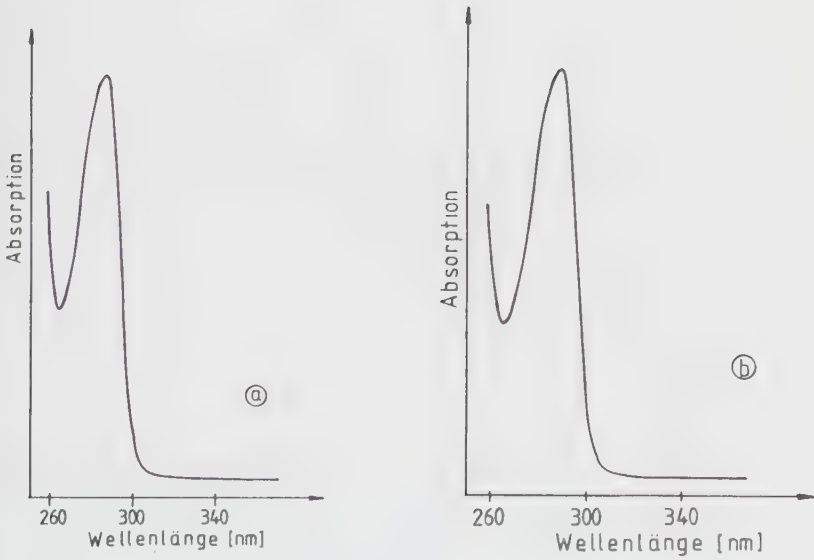


Abb. 9.2.: UV – Absorptionsspektren bei Raumtemperatur von:
a) Codein in THF, b) Morphin/HCl in THF.

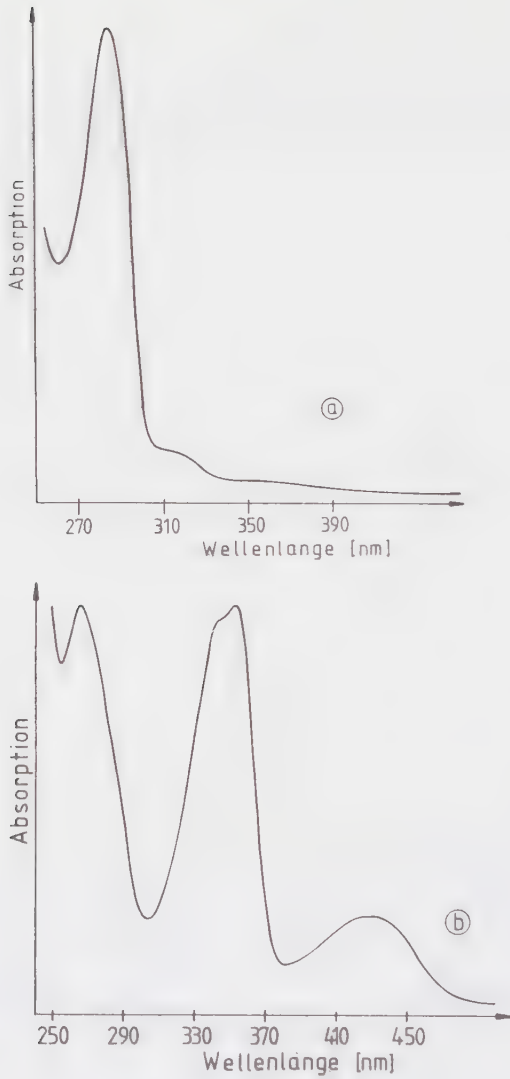


Abb. 9.3.: UV – Absorptionsspektren bei Raumtemperatur von:
a) Reticulin/HCl in THF, b) Berberinchlorid in CHCl₃.

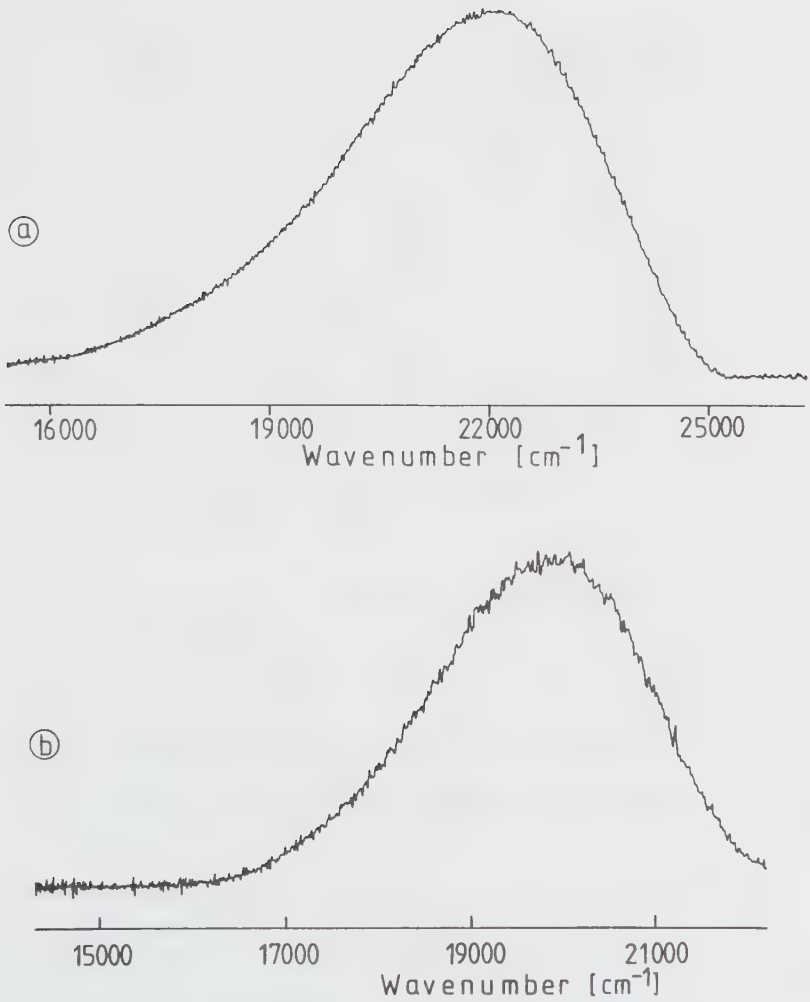


Abb. 9.4.: Fluoreszenzspektren bei $T = 1.4 \text{ K}$ von:

a) Reticulin/HCl in THF, b) Berberinchlorid in CHCl_3 .

10. Literaturverzeichnis

1. S.P. McGlynn, T. Azumi und M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State (Prentice – Hall, Englewood Cliffs, New York, 1969)
2. J. Schmidt und J.H. van der Waals, Chem. Phys. Letters **2** (1968) 640
3. D.S. Tinti, M.A. El – Sayed, A.H. Maki und C.B. Harris, Chem. Phys. Letters, **3** (1969) 343
4. H. Sixl und M. Schwoerer, Z. Naturforsch. **25a** (1970) 1383
5. M.A. El – Sayed, Ann. Rev. Phys. Chem. **26** (1975) 235
6. M.A. El – Sayed, W.R. Moomaw und J.B. Chodak, Chem. Phys. Letters **20** (1973) 11
7. K. Ohno, N. Nishi, M. Kinoshita und H. Inokuchi, Chem. Phys. Letters **33** (1975) 293
8. R.H. Clarke und H.A. Frank, J. Chem. Phys. **65** (1976) 39
9. R.H. Clarke und J.M. Hayes, Chem. Phys. Letters **27** (1974) 556
10. R.H. Clarke, J.M. Hayes und R.H. Hofeld, J. Magn. Reson. **13** (1974) 68
11. M. Schwoerer und H. Sixl, Chem. Phys. Letters **2** (1968) 14
12. M. Schwoerer und H. Sixl, Z. Naturforsch. **24a** (1969) 952
13. D.A. Antheunis, J. Schmidt und J.H. van der Waals, Mol. Phys. **27** (1974) 1521
14. C.B. Harris, M. Glasbeek und E.B. Hensley, Phys. Rev. Letters **33** (1974) 537

15. M. Yagi, N. Nishi, M. Kinoshita und S. Nagakura, *Mol. Phys.* **35** (1978) 1369
16. J.J. Sahbari und D.S. Tinti, *Mol. Phys.* **48** (1983) 419
17. P. Svejda, A.H. Maki und R.R. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7138
18. R.M. Miller und D.S. Tinti, *Mol. Phys.* **56** (1985) 923
19. C.P. Barrett, J. Peterson, C. Greenwood und A.J. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3170
20. R.A. Fields, C.J. Winscom, E. Haindl, M. Plato und K. Möbius, *Chem. Phys. Letters* **124** (1986) 121
21. S. Yamauchi, Y. Komada und N. Hirota, *Chem. Phys. Letters* **129** (1986) 197
22. C.J. Sandroff, J.M. Drake und I.Y. Chan, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 463
23. R.H. Clarke und E.B. Hanlon, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 5275
24. A.H. Maki, J.G. Weers, E.F. Hilinski, S.V. Milton und P.M. Rentzepis, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 2288
25. W.B. Lynch und D.W. Pratt, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 890
26. R.H. Clarke (ed.), *Triplet State ODMR Spectroscopy* (John Wiley, New York, 1982)
27. T.J. Schaafsma in : *Triplet State ODMR Spectroscopy*, ed. R.H. Clarke (John Wiley, New York, 1982)
28. R.E. Connors und W.R. Leenstra in : *Triplet State ODMR Spectroscopy*, ed. R.H. Clarke (John Wiley, New York, 1982)

29. A.J. Hoff in : Triplet State ODMR Spectroscopy, ed. R.H. Clarke (John Wiley, New York, 1982)
30. R.H. Clarke in : Triplet State ODMR Spectroscopy, ed. R.H. Clarke (John Wiley, New York, 1982)
31. K.P. Dinse und C.J. Winscom in : Triplet State ODMR Spectroscopy, ed. R.H. Clarke (John Wiley, New York, 1982)
32. C.J. Winscom, A.L. Maniero und K. Möbius, Chem. Phys. Letters **128** (1986) 244
33. W.A.J.A. van der Poel und J.H. van der Waals, Mol. Phys. **53** (1984) 673
34. Chr. Bräuchle, Dissertation, Universität München, 1977
35. H. Kabza, Dissertation, Universität München, 1979
36. M. Gehrtz, Dissertation, Universität München, 1983
37. Chr. Bräuchle, H. Kabza, J. Voithländer und E. Clar, Chem. Phys. **32** (1978) 63
38. Chr. Bräuchle, H. Kabza und J. Voithländer, Z. Naturforsch. **34a** (1979) 6
39. Chr. Bräuchle, H. Kabza und J. Voithländer, Chem. Phys. **48** (1980) 369
40. Chr. Bräuchle, H. Kabza und J. Voithländer, Chem. Phys. **55** (1981) 137
41. Chr. Bräuchle, Chem. Phys. **67** (1982) 97
42. Chr. Bräuchle, H. Kabza und J. Voithländer, Z. Naturforsch. **34a** (1979) 265

43. Chr. Bräuchle, J. Voithländer und H. Vogler, Z. Naturforsch. **36a** (1981) 651
44. Chr. Bräuchle und J. Voithländer, Tetrahedron **38** (1982) 279
45. F.W. Deeg, Diplomarbeit, Universität München, 1980
46. F.W. Deeg, Chr. Bräuchle und J. Voithländer, Chem. Phys. **64** (1982) 427
47. Chr. Bräuchle, F.W. Deeg und J. Voithländer, Chem. Phys. **53** (1980) 373
48. M. Gehrtz, Chr. Bräuchle und J. Voithländer, J. Am. Chem. Soc. **104** (1982) 2094
49. M. Gehrtz, Chr. Bräuchle und J. Voithländer, J. Chem. Phys. **80** (1984) 964
50. M. Gehrtz, Chr. Bräuchle und J. Voithländer, Mol. Phys. **53** (1984) 769
51. M. Gehrtz, Chr. Bräuchle und J. Voithländer, J. Mol. Struct. **141** (1986) 437
52. M. Shama, The Isoquinoline Alkaloids (Academic Press, New York, 1972)
53. J.J. Kaufman, E. Kerman und W.S. Koski, Int. J. Quant. Chem., Quant. Biol. Symp. **1** (1974) 289
54. G.H. Loew, D.S. Berkowitz, H. Weinstein und S. Srebnik in: Molecular and Quantum Pharmacology (Proceeding of the 7th Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry), ed. E.D. Bergmann und B. Pullman (D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1974) S. 355

55. V. Preininger in: The Alkaloids, Vol. XVI, ed. R.H.F. Manske (Academic Press, New York, 1975)
56. Th. Basché, Diplomarbeit, Universität München, 1985
57. Einen sehr guten Überblick über den Begriff "isoelektronisch" mit einer Vielzahl an Beispielen bietet: H. Schmidbaur, Fortschr. Chem. Forsch. **13** (1969) 167
58. A. Stock und R. Wierl, Z. Anorg. Allgem. Chem. **173** (1928) 199
59. G.A. Olah und P.S. Schleyer (ed.), Carboniumions, Vols. I – V (Wiley – Interscience, New York, 1968 – 1976)
60. J.N. Murrell, Quart. Rev. (London) **15** (1961) 191
61. J.B. Birks (ed.), Organic Molecular Photophysics, Vols. I und II (John Wiley, London 1973 und 1975)
62. N.M. Atherton, Electron Spin Resonance (John Wiley, New York, 1973)
63. G. Kothandaraman und D.S. Tinti, Chem. Phys. Letters **19** (1973) 225
64. H. Saigusa und T. Azumi, J. Chem. Phys. **71** (1979) 1408
65. G. Flatscher und J. Friedrich, Chem. Phys. **49** (1980) 311
66. E.C. Lim (ed.), Excited States, Vol. 4 (Academic Press, New York 1979)
67. J. Friedrich, F. Metz und F. Dörr, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **78** (1974) 1214
68. G. Herzberg und E. Teller, Z. Physik. Chem. **21b** (1933) 410

69. F. Metz, S. Friedrich und G. Hohlneicher, Chem. Phys. Letters **16** (1972) 353
70. S. Yamauchi und T. Azumi, J. Chem. Phys. **67** (1977) 7
71. S.K. Lower und M.A. El-Sayed, Chem. Rev. **66** (1966) 199
72. J. Schmidt, W.S. Veeman und J.H. van der Waals, Chem. Phys. Letters **4** (1969) 341
73. D.A. Antheunis, J. Schmidt und J.H. van der Waals, Chem. Phys. Letters **6** (1970) 255
74. J. Schmidt, D.A. Antheunis und J.H. van der Waals, Mol. Phys. **22** (1971) 1
75. R.C. West (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press, West Palm Beach, 1978/79)
76. G.A. Olah und J.J. Svoboda, Synthesis **6** (1972) 307
77. H. Volz und W.D. Mayer, Liebigs Ann. Chem. (1981) 1415
78. M. Pestemer, Anleitung zur Messung von Absorptionsspektren im Ultravioletten und Sichtbaren (G. Thieme, Stuttgart, 1964)
79. H. Beyer und W. Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie (S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1981);
H.R. Christen, Grundlagen der Organischen Chemie (Verlag Sauerländer, Aarau, 1972)
80. A. Goodman, L.S. Goodman und A. Gilman (ed.), The Pharmacological Basis of Therapeutics (Macmillan Publishing Co., Baltimore, 1980)
81. S. Dasgupta, A.B. Ray, S.K. Bhattacharya und R. Bose, J. Nat. Prod. **42** (1979) 399

82. R.S. Thakur und S.K. Srivastava, *Curr. Res. Med. Aromat. Plants* **4** (1982) 249
83. A.F. Casy in: *Modern Pharmacolgy*, Vol. I, R.M. Featherstone (ed.) (Marpel Dekker, New York, 1973)
84. J.J. Kaufman und E. Kerman, *Int. J. Quantum Chem.* **6** (1972) 319
85. G.H. Loew und D.S. Berkowitz, *J. Med. Chem.* **18** (1975) 656
86. G.H. Loew, J.R. Jester, D.S. Berkowitz und R.C. Newth, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Biology Symp.* **2** (1975) 25
87. H.E. Popkie, W.S. Koski und J.J. Kaufman, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1342
88. E. Smekal und S. Pavelka, *Stud. Biophys.* **64** (1977) 183
89. A. Bowd und J.H. Turnbull, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* (1977) 121
90. J. Kracmar und J. Kracmarova, *Pharmazie* **37** (1982) 120;
Cesk. Farm. **31** (1982) 14;
H. Thies, Cl.H. Sorgenfrei und F.W. Reuther, *Naturwiss.* **42** (1955) 605
91. H. Inoue, M. Takeda und H. Kugita, *Chem. Pharm. Bull.* **21** (1973) 2004;
T.A. Crone und N. Purdie, *Anal. Chem.* **53** (1981) 17
92. A. Bowd und J.H. Turnbull, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1975) 651
93. S.P. Singh und V.I. Stenberg, *Spectrosc. Letters* **11** (1978) 845

94. L. Hruban, F. Santavy und S. Hegerova, Collect. Czech. Chem. Commun. **35** (1970) 3420
95. V. Preininger, L. Hruban, V. Simanek und F. Santavy, Collect. Czech. Chem. Commun. **35** (1970) 124
96. Z. Gasparec, S. Komorsky – Lovric und M. Lovric, Can. J. Chem. **60** (1982) 970
97. S. Pavelka und E. Smekal, Collect. Czech. Chem. Commun. **41** (1976) 3157
98. K.W. Gopinath, T.R. Govindachari, B.R. Pai und N. Viswanathan, Chem. Ber. **92** (1959) 776
99. L. Klasinc, B. Ruscic, A. Sabljic und N. Trinajstic, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 7477
100. F.R. Hewgill und M.C. Pass, Tetrahedron Letters **22** (1981) 2125
101. J.R. Platt, J. Chem. Phys. **17** (1949) 484
102. L.N. Domelsmith, L.L. Munchhausen und K.N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 4311
103. M. Mackay und D.C. Hodgkin, J. Chem. Soc. (1955) 3261
104. G. Kartha, F.R. Ahmed und W.H. Barnes, Acta Cryst. **15** (1962) 326
105. L. Gylbert, Acta Cryst. **29b** (1973) 1630
106. E. Bye, Acta Chem. Scand. **30b** (1976) 549
107. D.P. Craig und I.G. Ross, J. Chem. Soc. (1954) 1589
108. J.C. Dearden und W.F. Forbes, Can. J. Chem. **37** (1959) 1294

109. J.C. Dearden und W.F. Forbes, *Can. J. Chem.* **37** (1959) 1305
110. P.G. Sennikov, V.A. Kuznetsov, A.N. Egorochkin, M.A. Lopatin und Ya.I. Korenman, *Zh. Obshch. Khim.* **50** (1980) 2761
111. F. Korte und H. Weitkamp, *Angew. Chem.* **70** (1958) 434
112. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, (D. van Nostrand Company, Princetown, New Jersey, 1945)
113. E.B. Wilson, *Phys. Rev.* **45** (1934) 706
114. A.R. Katritzky und R.A. Jones, *J. Chem. Soc.* (1951) 3670
115. H.W. Wilson, *Spectrochim. Acta* **30a** (1974) 2141
116. G. Varsanyi, *Vibrational Spectra of Benzene Derivates* (Academic Press, New York, 1969)
117. R. Williamson und A.L. Kviram, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 3393
118. A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 5759
119. J.P. Lemaistre und A.H. Zewail, *Chem. Phys. Letters* **68** (1979) 296; 302
120. J. van Egmond und J.H. van der Waals, *Mol. Phys.* **26** (1973) 1147
121. W. Moffit und A.D. Liehr, *Phys. Rev.* **106** (1957) 1195
122. A.D. Liehr, *Z. Naturforsch.* **16a** (1961) 641
123. S. Forsen und T. Alm, *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 2027
124. Ph. J. Vergragt und J.H. van der Waals, *Chem. Phys. Letters* **26** (1974) 305
125. Y. Kanda und R. Shimada, *Spectrochem. Acta* **17** (1961) 279

126. S. Niizuma, L. Kwan und N. Hirota, Mol. Phys. **35** (1978) 1029
127. N. Nishi und M. Kinoshita, J. Lumin. **12/13** (1976) 383
128. N. Nishi und M. Kinoshita, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49** (1976) 1221
129. F. Dörr und H. Gropper, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67** (1963) 193
130. R. Müller und F. Dörr, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 1150
131. D.F. Evans, J. Chem. Soc. (1957) 1351
132. E.R. Lippincott und E.J. O'Reilly, Jr., J. Chem. Phys. **23** (1954) 238
133. H. Zimmermann und N. Joop, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65** (1961) 61
134. R.H. Clarke und J.M. Hayes, J. Chem. Phys. **59** (1973) 3113
135. A.L. Kwiram in: Triplet State ODMR – Spectroscopy, ed. R.H. Clarke (John Wiley, New York, 1982)
136. I.Y. Chan, C.J. Sandroff und B.L. Goldenberg, Chem. Phys. Letters **61** (1979) 465
137. R. Gillies, W.U. Spindel und A.M.P. Goncalves, Chem. Phys. Letters **66** (1979) 121
138. A.M.P. Goncalves und R. Gillies, Chem. Phys. Letters **69** (1980) 164
139. K.P. Dinse und C.J. Winscom, J. Lumin. **18/19** (1979) 500;
140. K.P. Dinse und C.J. Winscom, in Proceedings of the Congress

Ampere, ed. H. Brunner, K.H. Hausser und D. Schweitzer
(Groupement Ampere, Heidelberg, 1976) S. 405

141. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **41** (1919) 868 und 1543;
42 (1920) 274; Science (1921) 65
142. G.A. Olah, Angew. Chem. **85** (1973) 183
143. F.A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie (Verlag
Chemie, Weinheim, 1968), Kap. 10
144. D. Bethell und V. Gold, Carboniumions (Academic Press Inc.,
London, 1967), Kap. 1
145. J.E. Leffler und B.G. Ramsey, Proc. Chem. Soc. (1961) 117
146. H. Whitlock, J. Am. Chem. Soc. **84** (1962) 2807
147. D.W.A. Sharp und N. Sheppard, J. Chem. Soc. (1957) 674
148. R.E. Weston, Jr., A. Tsukamoto und N.N. Lichtin, Spectrochim.
Acta **22** (1966) 433
149. D.S. Miller und J. Leffler, J. Phys. Chem. **74** (1970) 2571
150. B.G. Ramsey, J. Phys. Chem. **70** (1966) 611
151. B.G. Ramsey und J.E. Leffler, J. Phys. Chem. **67** (1963) 2242
152. J. Rosenbaum und M.C.R. Symons, Proc. Chem. Soc. (London)
(1959) 92
153. H. Nöth, B. Wrackmeyer, R. Goetze, J.D. Odom und T.F. Moore,
J. Organomet. Chem. **173** (1979) 15
154. F. Spielvogel, W.R. Nutt und R.A. Izydore, J. Am. Chem. Soc.
97 (1975) 1609
155. H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107** (1974) 3089

156. H. Volz und W.D. Mayer, *Tetrahedron Letters* **43** (1966) 5249
157. H. Volz und M. Volz – de Lecea, *Liebigs Ann. Chem.* (1978) 128
158. G.A. Olah und M.B. Comisarow, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2955
159. H. Volz und M. Volz – de Lecea, *Tetrahedron Letters* **38** (1965) 3413
160. A.C. Hopkinson, K. Yates und I.G. Csizmadia, *Tetrahedron* **26** (1970) 1845
161. C.D. Schmulbach und I.Y. Ahmed, *Inorgan. Chem.* **8** (1969) 1414
162. R. Hoffmann, R. Bissell und D.G. Farnum, *J. Phys. Chem.* **73** (1969) 1789
163. J.H. Smith und T.B. Brill, *Inorgan. Chem.* **16** (1977) 20
164. D.R. Armstrong und P.G. Perkins, *Theoret. Chim. Acta* **8** (1967) 138
165. D.R. Armstrong und P.G. Perkins, *Theoret. Chim. Acta* **5** (1966) 215
166. D.R. Armstrong und P.G. Perkins, *Theoret. Chim. Acta* **5** (1966) 223
167. G.A. Olah, P.W. Westerman und D. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3419
168. B.G. Ramsey und S.J. O'Neill, *J. Organomet. Chem.* **141** (1977) 257
169. B.G. Ramsey und H. Ito, *Theor. Chim. Acta* **17** (1970) 188
170. H.P.J.M. Dekkers und E.C.M. Kielman – van Luyt, *Mol. Phys.* **31**

(1976) 1001

171. H. Slama, Diplomarbeit, Universität München, 1982
172. E.K. Ng und F.C. Adam, Can. J. Chem. **42** (1964) 810
173. G.A. Olah, Ch.U. Pittman, R. Waack, Jr., und M. Doran, J. Am. Chem. Soc. **88** (1966) 1488
174. UV – Atlas of Organic Compounds, Vol. 2 (Butterworth/Verlag Chemie, London, 1966)
175. F.C. Nahm, E.F. Rothergy und K. Niedenzu, J. Organomet. Chem. **35** (1972) 9
176. E.V. Shpol'skii, Soviet. Phys. Usp. **5** (1962) 522;
177. A.M. Merle, M. Lamotte, R. Riesenberg, C. Hauw, J. Gaultier und J.Ph. Grivet, Chem. Phys. **22** (1977) 207
178. C. Pfister, Chem. Phys. **2** (1973) 171;
M. Lamotte, A.M. Merle, J. Jousot – Dubien und F. Dupuy, Chem. Phys. Letters **35** (1975) 410
179. E.V. Shpol'skii und L.A. Klimova, Optics and Spectroscopy (1959) 499
180. J.C. Lockhart, J. Chem. Soc. **A** (1966) 1552
181. M.S. de Groot, I.A.M. Hesselmann und J.H. van der Waals, Mol. Phys. **10** (1966) 241
182. Eine detaillierte Darstellung der "verbotenen" Übergänge für Kerne mit $I = 3/2$ enthält:
M.J. Buckley, Dissertation, University of California, Berkley, 1967
183. J.A. Smith und D.A. Tong, J. Chem. Soc. **A** (1971) 173

184. P.A. Casabella und T. Oja, J. Chem. Phys. **50** (1969) 4814
185. D.R. Armstrong und P.G. Perkins, Theor. Chim. Acta **4** (1966) 352
186. N. Mataga und K. Nishimoto, Z. Physik. Chem. (Frankfurt) **12** (1957) 12; **13** (1957) 140
187. F. Zettler, H.D. Hansen und H. Hess, J. Organomet. Chem. **72** (1974) 157;
A.H. Gomes de Mesquita, C.H. MacGillavry und K. Eriks, Acta Cryst. **18** (1965) 437
188. L.E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 11 (1958) und No. 18 (1965)
189. J. Higuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55** (1982) 1961
190. I.I. Schuster, A.K. Colter und R.J. Kurland, J. Am. Chem. Soc. **90** (1968) 4679;
R. Dehl, W.R. Vaughan und R.S. Berry, J. Org. Chem. **24** (1959) 1616; J. Chem. Phys. **34** (1961) 1460;
R.J. Kurland, I.I. Schuster und A.K. Colter, J. Am. Chem. Soc. **87** (1965) 2279;
A.K. Colter, I.I. Schuster und R.J. Kurland, J. Am. Chem. Soc. **87** (1965) 2278;
J.W. Rakshys, Jr., S.V. McKinley und H.H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. **92** (1970) 3518; **93** (1971) 6522
191. T.J. Weisman und J.C. Shug, J. Chem. Phys. **40** (1964) 956
192. H. Preuss, Z. Naturforsch. **12a** (1957) 603
193. D. Haarer, J. Chem. Phys. **67** (1977) 4076

194. D.M. Haaland und G.C. Nieman, J. Chem. Phys. **59** (1973) 4435
195. C.J. Seliskar, O.S. Khalil und S.P. McGlynn, Excited States, Vol. 1 (Academic Press, New – York, 1974) S. 231 ff und Literaturzitate hierin
196. M.J. Buckley, C.B. Harris und R.M. Panos, J. Am. Chem. Soc. **94** (1972) 3692
197. A.H. Francis und C.B. Harris, J. Chem. Phys. **57** (1972) 1050
198. Y. K. Mo, R.E. Linder, G. Barth, E. Bunnenberg und C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. **96** (1974) 3309
199. W. Gogolczyk, S. Slomkowski und S. Penczek, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1977) 1729
200. G.A. Olah, E.B. Baker, J.C. Evans, W.S. Tolgyesi, J.S. McIntyre und I.J. Bastien, J. Am. Chem. Soc. **86** (1964) 1360
201. R. Grinter und S.F. Mason, Trans. Faraday Soc. **60** (1964) 264
202. Ph. J. Vergragt und J.H. van der Waals, Chem. Phys. Letters **36** (1975) 283; **42** (1976) 193; Mol. Phys. **33** (1977) 1507
203. W.M. Pitts, A.M. Merle und M.A. El – Sayed, Chem. Phys. **36** (1979) 437
204. M.S. Newman und N.C. Deno, J. Chem. Soc. **73** (1951) 3644
205. E.M. Arnett und C. Petro, J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 5408
206. Ph. J. Vergragt und J.H. van der Waals, Mol. Phys. **33** (1977) 1507

- 207. H.M. van Noort, Ph.J. Vergragt, J. Herbach und J.H. van der Waals, Chem. Phys. Letters **71** (1980) 5
- 208. H. Slama, Chr. Bräuchle und J. Voithländer, Chem. Phys. Letters **102** (1983) 307
- 209. H. Slama, Chr. Bräuchle und J. Voithländer, Chem. Phys. **92** (1985) 91
- 210. H. Slama, Chr. Bräuchle, J. Voithländer und H. Vogler, J. Am. Chem. Soc., im Druck
- 211. H. Slama, Th. Basché, Chr. Bräuchle und J. Voithländer, Photochem. und Photobiol., zur Veröffentlichung eingereicht
- 212. H. Slama, Chr. Bräuchle und J. Voithländer, Chem. Phys. Letters, in Vorbereitung
- 213. Th. Basché, H. Slama, Chr. Bräuchle und J. Voithländer, Chem. Phys. Letters, in Vorbereitung

Lebenslauf

9.4. 1956	Geburt in Prag (CSSR)
1962 – Okt. 1969	Grundschule in Prag
Okt. 1969 – März 1970	Grundschule in Wien
April 1970 – Juli 1970	Realschule in München
Sept. 1970 – Mai 1976	Gymnasium in München
Mai 1976	Abitur
1976 – 1982	Chemiestudium an der Ludwig – Maximilians – Universität München
Mai 1979	Vordiplomprüfung in Chemie
April 1982	Diplomprüfung in Chemie
1981 – 1982	Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Voit – ländner am Institut für Physikalische Chemie der Universität München
seit Juni 1982	Bearbeitung des vorliegenden The – mas am Institut für Physikalische Chemie der Universität München
Nov. 1984 – Aug. 1986	vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physika – lische Chemie der Universität München
seit Sept. 1986	Akademische Rätin am Institut für Phy – sikalische Chemie der Universität München

